

0714973- |

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

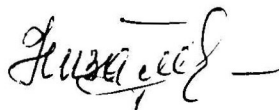
*На правах рукописи*

НИЗАМУТДИНОВ НАЗЫМ МИНСАФОВИЧ

ЭПР И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПАРАМАГНИТНЫХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ  
В КРИСТАЛЛАХ

01.04.07 - физика твердого тела

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук



Казань - 2000

Работа выполнена на кафедре минералогии и петрографии Казанского государственного университета

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,  
профессор М.И.Самойлович

доктор физико-математических наук,  
профессор Г.М.Зверев

доктор физико-математических наук,  
профессор Б.З.Малкин

Ведущая организация:

Казанский физико - технический  
институт им.Е.К.Завойского КНЦ РАН

Защита состоится “ 6 ” апреля 2000 г. в 14<sup>30</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 053.29.02 при Казанском государственном университете (420008, Казань, ул. Кремлевская, 18, Казанский госуниверситет, научная часть).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке  
Казанского госуниверситета.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
КФУ



0000947827

Автореферат разослан “01” марта 2000г.

Ученый секретарь Диссертационного совета  
доктор физико-математических наук,  
профессор

М.В.Еремин



**Актуальность работы.** Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) в настоящее время является одним из основных методов исследования кристаллов. Имеется ряд известных монографий, в которых обобщены теория и экспериментальные результаты, представляющие основу метода ЭПР. Уже на этапе разработки метод ЭПР широко используется в исследовании точечных дефектов кристаллических матриц. Изучение системы примесных ионов и катион-анионных вакансий является основной проблемой исследования свойств реальных кристаллов и представляет практическое значение при синтезе кристаллов с заданными свойствами, разработке технологии термохимических обработок синтезированных кристаллов и контроле изменения их свойств в процессе эксплуатации. Необходимость систематического исследования точечных дефектов определяется зависимостью их разнообразия от макро- и микроструктуры кристаллов, условий их образования и внешних воздействий. При исследовании кристаллов методом ЭПР используются определяющие их свойства: трехмерная периодичность и симметрия кристаллических структур. Общие принципы применения теории симметрии для анализа спектров ЭПР, идентификации парамагнитных центров, изучения структур кристаллов методом ЭПР изложены и обобщены в книге М.Л.Мейльмана, М.И.Самойловича. "Введение в спектроскопию ЭПР активированных кристаллов". М., Атомиздат, 1977. Метод ЭПР все больше находит себе областей применения.

Методом ЭПР успешно изучаются закономерности распределения точечных дефектов в кристаллах, определяемые процессом отложения вещества на ступени роста. При этом требуется применение методов абстрактной теории групп и представлений. Теория представлений используется также при топологическом анализе тензоров спинового гамильтониана (СГ) и кристаллического поля (КП) с целью определения места примесных ионов S-состояний при неинформативности симметрии структуры.

Изучение методом ЭПР откликов кристалла на фото-термохимическое воздействие является необходимым этапом работы в приготовлении кристаллов с заданными свойствами и направлено на выяснение свойств проводимости диэлектриков, их оптических свойств и решение ряда технологических задач в производстве промышленных кристаллов.

Целью диссертационной работы является обобщение результатов и развитие способов исследования системы точечных дефектов и закономерностей их распределения в кристаллах методом ЭПР на основе теории групп и представлений и топологических методов анализа, а также исследование процесса перезарядки примесных и собственных ионов в промышленных кристаллах.

#### Основные задачи исследований.

1. Разложение кристаллографических точечных групп по двойному модулю. Вычисление схем наложения сопряженных спектров ЭПР кри-

сталла в зависимости от типа ориентации его в однородных внешних электрических и магнитных полях.

2. Представление группы симметрии грани кристалла группой подстановок (подгруппой группы перестановок) над множеством смежных классов точечной группы по группе позиции дефекта структуры. Обоснование соответствия этого представления изменению концентрации дефектов в элементарных частях пирамиды нарастания грани вследствие отложения вещества на ступени роста. Экспериментальное изучение тангенциально-селективного распределения примесных ионов  $Cu^{2+}$  в пирамидах нарастания граней кристаллов  $Na_2Cd(SO_4) \cdot 2H_2O$  и  $ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$ .

3. Вывод сопряженных простых форм кристаллов из голоэдрических методом теории групп и симметрии и их классификация. Классификация структурных штрихов на грани и типов диссимметризации кристаллов.

4. Развитие топологических методов анализа и сопоставления тензоров: метода максимальных инвариантных компонент (МИК) и указательной поверхности (УП). Вывод общих и явных формул преобразования неприводимых эрмитовых тензоров при поворотах системы координат.

5. Представление основных вкладов КП в расщепление основного состояния ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  в виде неприводимых тензорных произведений тензоров КП. Топологическое сопоставление тензоров СГ  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  с тензорами и неприводимыми тензорными произведениями КП.

6. Изучение спектров ЭПР и определение тензоров СГ  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  в кристаллах оксидов и фторидов.

7. Изучение неприводимых тензоров ранга  $L = 4$  и  $L = 6$ , описывающих суперпозиционную модель (СМ) поля правильного октаэдра и тетраэдра. Сопоставление следствий суперпозиционной модели СГ ионов S-состояния с экспериментальными данными.

8. Исследование фото-термостимулированной перезарядки примесных ионов и собственных дефектов в монокристаллах  $YAlO_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ .

Основными методами при решении этих задач являлись методы ЭПР, теории групп и симметрии, а также термохимических обработок.

Обсуждены результаты изучения спектров ЭПР монокристаллов кальция -  $CaCO_3$ , магнезита -  $MgCO_3$ , доломита -  $CaMg(CO_3)_2$ , Cd - кренкит -  $Na_2Cd(SO_4) \cdot 2H_2O$ , АИ -  $YAlO_3$ , ИАГ -  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$ , LGO -  $Li_2Ge_2O_{15}$ , LiCAF -  $LiCaAlF_6$ , LiSAF -  $LiSrAlF_6$ .

#### Научная новизна

1. Впервые описан теоретико-групповой метод вычисления числа, кратности и группы позиции сопряженных правильных систем точек, на которые разбивается правильная система точек кристаллической структуры при понижении ее точечной группы  $G_k$ . Схемы разбиения правильной системы точек вычислены для всех 32 точечных кристаллографических групп и всех их несопряженных подгрупп.

2. Определены схемы наложения сопряженных спектров ЭПР парамагнитных центров в зависимости от типа ориентации кристалла в одно-

И. Н. И. Ясаченский  
Навального ГС. С. 100

родном внешнем магнитном поле для 32 видов симметрии кристаллов.

3. Установлено наличие секторов селективного захвата примесных ионов в пирамидах нарастания граней кристаллов. В связи с исследованием явления диссимметризации предложен и развит теоретико-групповой метод вывода сопряженных простых форм кристаллов из голоэдрических форм и определения их кратности.

4. Впервые введена топология указательной поверхности тензора по уровню  $B_L(\varphi, \theta) = 0$ . Развит метод МИК - метод топологического анализа и сопоставления тензоров. Метод псевдосимметрии Мишолье и Гет изложен в общепринятой системе терминологий теории групп и представлений, а также инвариантов. Введена система главных осей максимальной тензорной компоненты заданной симметрии в тензоре. Показана связь метода псевдосимметрии с методом выделения максимальной компоненты гамильтониана, инвариантной относительно заданной группы симметрии. Выведены формулы преобразования неприводимых эрмитовых тензоров при вращении системы координат на углы  $(\alpha, \beta, \gamma)$ . Явные формулы преобразования протабулированы для тензоров ранга  $L = 2, 4, 6$ .

5. Изучены спектры ЭПР и определены СГ  $Mn^{2+}$  в монокристаллах  $ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$ , кальцита, магнезита, доломита,  $Fe^{3+}$  в кристаллах кальцита, доломита, АИ, ИАГ, LGO, LiCAF, LiSaF,  $Gd^{3+}$  в кристаллах АИ, LiCAF,  $Cu^{2+}$  в  $Na_2Cd(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$ . Неприводимые тензорные произведения  $\{V_4 \otimes V_4\}_2$  и  $\{V_4 \otimes V_4\}_4$  КП впервые топологически сопоставлены с тензорами  $B_2$  и  $B_4$  СГ  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  в кристаллах различного структурного типа и установлено, что они отражают существенные вклады КП в расщепление основного S-состояния. Обоснована существенность нелинейных вкладов КП в расщеплении основного состояния ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ . Тензоры  $B_L$  СГ ранга  $L = 2$  и 4 представлены в явной форме в виде разложения по неприводимым тензорным произведениям тензоров КП.

6. Впервые изучены спектры изменения валентного состояния ионов Fe, Cr и электронно-дырочных центров в зависимости от длины волны облучения в диапазоне 200-800 нм и температуры отжига по изменению интенсивности ЭПР в кристаллах АИ и ИАГ.

Исследована рекомбинация зарядов в ИАГ в диапазоне 100-1300K. В кристаллах АИ с примесными ионами хрома, железа и катионными вакансиями установлено образование автолокализованных дырок (АЛД) на ионах регулярной структуры в результате облучения фотонами с энергией  $h\nu < E_g$ . Подтверждена гипотеза о автолокализации экситонов (АЛЭ) и дырок при низкой температуре. В АИ термическая диссоциация АЛЭ вызвана термической подвижностью ее дырочной компоненты.

В кристаллах ИАГ кинетика термостимулированной рекомбинации зарядов ниже 400K происходит через зону проводимости и подчиняется закону Фёрстера. Подвижные АЛД возникают выше 600K.

### Основные защищаемые положения

1. Решена задача разбиения правильных систем точек кристаллических структур на сопряженные правильные системы при понижении ее точечной симметрии методом разложения точечной группы на двойные смежные классы. Составлены таблицы числа, кратности и групп позиции сопряженных правильных систем точек для всех 32 видов симметрии кристаллов при всевозможных группах позиции и понижения точечной симметрии. Составлены таблицы числа магнитно-неэквивалентных сопряженных спектров ЭПР парамагнитных центров и их кратности наложения в кристаллах для 32 видов симметрии и при всех допустимых типах ориентации кристаллов в однородном внешнем магнитном поле.

2. На основе механизма тангенциально-послойного роста кристаллов предсказано и методами ЭПР, кристаллооптики подтверждено наличие секторов селективного захвата примесных ионов в пирамидах нарастания симметричной грани. Изменение концентрации точечных дефектов в системах трансляционно-эквивалентных точек правильной системы при переходе из одного в другие секторы селективного захвата описывается представлением группы грани подстановками над множеством смежных классов точечной группы по группе позиции дефекта. Диссимметризация кристаллов за счет неравномерной заселенности систем трансляционно-эквивалентных точек правильной системы является следствием тангенциально-послойного механизма роста кристаллов. Выполнена классификация типов диссимметризации кристаллов методами теории групп и симметрии на основе классификации простых форм и взаимного расположения эквивалентных структурных модификаций.

3. Введена топология указательной поверхности тензора по уровню  $B_{L0}(\varphi, \theta) = 0$ . Развита метод максимальных инвариантных компонент тензоров. Экспериментально исследованы угловые зависимости спектров ЭПР и по результатам вычислены параметры СГ ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  в монокристаллах большого ряда оксидов и фторидов. Установлено, что метод топологии указательной поверхности и максимальных инвариантных компонент тензоров СГ и КП являются надежными методами определения мест локализации примесных ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  в структурах кристаллов и определения углов вращения координационных многогранников при фазовых переходах. Для анализа тензоров СГ методами топологии и МИК впервые выведены формулы преобразования параметров СГ с учетом их тензорных свойств в системе неприводимых поляризационных операторов  $T_{LM}(S)$  и протабулированы в явном виде для тензоров ранга  $L=2; 4; 6$ .

Тензоры  $B_2$  и  $B_4$  СГ  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  в кристаллах топологически сопоставлены с тензорными произведениями КП. Установлено, что главные вклады в расщепление основного S-состояния определяются тензором  $V_4$  ранга  $L=4$  КП и представляются соответственно квадратичными тензорными произведениями  $\{V_4 \otimes V_4\}_2$  и  $\{V_4 \otimes V_4\}_4$  ранга  $L=2$  и 4 тензора  $V_4$ .

4. В кристаллах  $\text{YAlO}_3$  распад термо-фотостимулированных электронных возбуждений примесных ионов и собственных дефектов индуцирует изменение их валентных состояний и образование автолокализованных дырок. Подтверждена гипотеза автолокализации дырок и экситонов при низкой температуре. Термический распад экситона вызван подвижностью его дырочной компоненты. В кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  распад электронных возбуждений вызывает электронные носители тока. Рекомбинация зарядов происходит через зону проводимости и при  $T < 400\text{K}$  подчиняется закону Фёрстера. Дырочные носители тока термически активны только при  $T > 600\text{K}$ .

**Научная и практическая значимость работы.** Схемы наложения сопряженных спектров ЭПР позволяют установить группу симметрии СГ и планировать съемку угловой зависимости спектра, контролируя ориентацию кристалла во внешнем магнитном поле.

Положение об образовании структурно-эквивалентных точечных дефектов неэквивалентно относительно группы грани позволяет обоснованно связать диссимметризацию естественных и искусственных кристаллов с процессом отложения вещества на грани растущего кристалла. Фундаментальный постулат физики кристаллов - принцип Неймана ( $G_{\text{св}} \supseteq G_K$ ) не учитывает класс диссимметризованных кристаллов. При изучении диссимметризованных кристаллов необходимо исходить из принципа Кюри:  $G_{\text{Р}} = G_K \cap G_{\text{в}}$ ,  $G_{\text{в}}$ - группа воздействия,  $G_{\text{Р}}$ - группа кристалла в поле воздействия. Любое воздействие, понижающее точечную группу  $G_K$ , считается внешним.

Положение о представлении основного вклада КП в расщепление  $S$ -состояния ионов в виде неприводимого квадратичного тензорного произведения тензоров КП позволяет обоснованно сопоставлять топологические свойства тензоров СГ и КП, расширить возможности метода ЭПР в исследовании особенностей кристаллического поля. Значимость этого положения особенно подчеркивается отсутствием способа надежного определения параметров КП по спектрам оптического спектра и в настоящее время. Методом МИК и УП тензоров надежно можно выбрать координационные комплексы с примесными ионами  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  по их ориентации в кристаллических структурах и исследовать повороты этих комплексов при фазовых переходах второго рода. Последовательное применение неприводимых тензоров и тензорных произведений в практике изучения кристаллов методом ЭПР облегчает анализ тензоров СГ, позволяя использовать формулы и методы квантовой теории углового момента.

Методы ЭПР, фото-термохимической обработки кристаллов и изучение кинетики рекомбинации зарядов позволяют установить валентное состояние примесных и собственных ионов, участвующих в процессе перезарядки, а также тип носителей тока в кристаллах диэлектриков. Фото-термостимулированная перезарядка точечных дефектов в кристаллах АИ и ИАГ используется при разработке технологии выращивания и термохимической обработки промышленных кристаллов с целью стабилизации в них

соответствующих валентных состояний примесных ионов и собственных дефектов. Положение о рекомбинации зарядов по закону Ферстера позволяет построить теорию о процессах перезарядки формально, привлекая все представления о переносе энергии.

**Апробация и публикация.** Основные положения диссертации изложены в 25 опубликованных работах. Результаты докладывались и обсуждались на Всесоюзных и Международных Совещаниях: XI съезд международной минералогической ассоциации (Новосибирск. 1978), Всесоюзный симпозиум по изоморфизму (Звенигород. 1988), Всесоюзная конференция "Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве" (Казань. 1988), Twelfth European Crystallographic meeting (Moscow. 1989), International Conference on Defects in insulating materials (Germany. 1992), XXVII congress Ampere. Magnetic Resonance and Related Phenomena (Kazan. 1994), First Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (Hong Kong. 1997).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа общим объемом 183 страницы состоит из введения, четырех глав и заключения, содержит 18 рисунков, 20 таблиц и библиографию из 123 наименований.

#### Содержание работы.

Во введении обосновывается тема диссертации, ее актуальность, отмечается цель и научная новизна. Сформулированы основные защищаемые положения, кратко отражены структура и содержание глав диссертации.

В первой главе решается задача о разбиении правильной системы точек (ПСТ) на сопряженные правильные системы при понижении точечной группы кристаллической структуры. ПСТ с группой позиции  $G_a$  в кристалле с точечной группой  $G_k$  содержит  $K_a = [G_k : G_a] = g_k / g_a$  систем трансляционно-эквивалентных точек (СТЭТ) в соответствии с разложением  $G_k$  на смежные классы по подгруппе  $G_a$ :

$$G_k = g_1 G_a + g_2 G_a + \dots + g_i G_a + \dots + g_k G_a, \quad K_a = [G_k : G_a] = g_k / g_a \quad (1)$$

В (1)  $K_a$  - кратность позиции,  $[G_k : G_a]$  - индекс подгруппы  $G_a$  в  $G_k$ ,  $g_k$  и  $g_a$  - порядки групп  $G_k$  и  $G_a$ . Каждой СТЭТ однозначно соответствует один смежный класс в (1). Если взаимодействие кристалла с однородным внешним полем понижает  $G_k$  до  $G_\beta \subset G_k$ , то для определения числа позиций, эквивалентных относительно группы  $G_\beta$ , необходимо подействовать группой  $G_\beta$  на смежный класс  $g_i G_a$  (1). В произведении  $G_\beta g_i G_a$  - двойном смежном классе содержатся смежные классы, соответствующие СТЭТ, эквивалентным относительно  $G_\beta$ . Если в  $G_\beta g_i G_a$  имеется  $K_{\beta a}$  смежных классов, то  $G_\beta g_i G_a$  содержит столько же раз  $G_\beta g_i G_a$ . Совокупность  $K_{\beta a}$  СТЭТ образует одну сопряженную правильную систему. Если смежный класс  $g_{i+1} G_a$ , не содержащийся в  $G_\beta g_i G_a$ , умножить слева на  $G_\beta$ , то  $G_\beta g_{i+1} G_a$  однозначно будет соответствовать другой сопряженной правильной системе точек с кратностью  $K_{\beta i+1 a}$ . Продолжая этот процесс получим равенство:

$$G_\beta G_k = \sum K_{\beta i a} \cdot G_\beta g_i G_a, \quad 1 \leq i \leq l_{\beta a}. \quad (2)$$

известное как разложение группы  $G_k$  по двойному модулю  $(G_\beta G_\alpha)$ . В (2)  $l_{\beta\alpha}$  - число сопряженных правильных систем точек, на которые исходная ПСТ разбивается при понижении  $G_k$  до  $G_\beta$ . Для кратностей  $K_{\beta i \alpha}$  выполняется равенство:

$$K_\alpha = \sum K_{\beta i \alpha}, \quad 1 \leq i \leq l_{\beta\alpha}. \quad (3)$$

Разложение (3) есть схема разбиения ПСТ на сопряженные правильные системы. Переписывая (1) в форме:

$$G_k = g_1 G_\alpha g_1^{-1} + g_2 G_\alpha g_2^{-1} + \dots + g_i G_\alpha g_i^{-1} + \dots + g_{l_{\beta\alpha}} G_\alpha g_{l_{\beta\alpha}}^{-1}, \quad (4)$$

используя группы  $g_i G_\alpha g_i^{-1}$  каждой из  $K_\alpha$  разно-ориентированных эквивалентных позиций исходной ПСТ, находим группу  $G_{\beta i \alpha}$  и кратность  $K_{\beta i \alpha}$  позиции  $i$ -сопряженной системы, соответствующей представителю  $g_i$  (2):

$$G_{\beta i \alpha} = G_\beta \cap g_i G_\alpha g_i^{-1} \quad (5), \quad K_{\beta i \alpha} = [G_\beta : G_{\beta i \alpha}] \quad (6)$$

Схему разбиения (3) можно представить графом соответствующей "кристаллографической" схемы Юнга. Схемы (3) протабулированы для всех 32 видов кристаллов при всех допустимых подгруппах  $(G_\beta G_\alpha)$  [1-3].

а. Инвариантность СГ относительно обращения времени позволяет заменить однородное внешнее магнитное поле эффективным полем с группой  $D_{\infty h} \equiv \infty/m$ . Кристалл в поле симметрии  $D_{\infty h}$  понижает точечную группу до  $G_\beta$ :

$$G_\beta = G_k \cap D_{\infty h}. \quad (7)$$

Наложение магнитного поля разбивает систему из  $K_\alpha$  эквивалентных ориентаций парамагнитного центра на магнитно-неэквивалентные ориентации с кратностью вырождения по схеме (3). Каждой магнитно-неэквивалентной ориентации ставится в однозначное соответствие один магнитно-неэквивалентный спектр ЭПР. В зависимости от типа направления  $(G_\beta)$

Таблица 1. Схемы наложения спектров ЭПР в кристаллах класса Лауэ  $D_{\infty h}$ :  $K_{\alpha M} = \sum K_{\beta i \alpha M}$ .

$K_{\alpha M}$		$G_k$				Типы направлений кристаллов, $G_\beta$							
						00z, x00, x0x, x0z, xxz, xy0, xyz							
		$D_{4h}$	$D_4$	$D_{2d}$	$C_{4v}$	$D_{4h}$	$D_{2h}$	$D_{2h}$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_2$	$C_2$	$C_1$
$K_{\alpha M}$	осн	$D_{4h}$	$D_4$	$D_{2d}$	$C_{4v}$	$D_{4h}$	$D_{2h}$	$D_{2h}$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_2$	$C_2$	$C_1$
		$D_{4h}$	$D_4$	$D_{2d}$	$C_{4v}$	$D_{4h}$	$D_{2h}$	$D_{2h}$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_2$	$C_2$	$C_1$
		$D_{4h}$	$D_4$	$D_{2d}$	$C_{4v}$	$D_{4h}$	$D_{2h}$	$D_{2h}$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_2$	$C_2$	$C_1$
		$D_{4h}$	$D_4$	$D_{2d}$	$C_{4v}$	$D_{4h}$	$D_{2h}$	$D_{2h}$	$C_{2h}$	$C_{2h}$	$C_2$	$C_2$	$C_1$
1	+++	$D_{4h}$	$D_4$	$D_{2d}$	$C_{4v}$	1	1	1	1	1	1	1	1
2	(++)+	$C_{4h}$	$C_4$	$S_4$	$C_4$	2	2	2	2	2	1-2	1-2	1-2
2	- - +	$D_{2h}$	$D_2$	$D_2$	$C_{2v}$	2	1-2	2	1-2	2	1-2	1-2	1-2
2	(++)+	$D_{2h}$	$D_2$	$C_{2v}$	$C_{2v}$	2	2	1-2	2	1-2	1-2	1-2	1-2
4	+ - -	$C_{2h}$	$C_2$	$C_2$	$C_2$	4	2-2	4	1-2+2	2-2	2-2	1-4	1-4
4	(+) - -	$C_{2h}$	$C_2$	$C_2$	$C_2$	4	4	2-2	2-2	1-2+2	2-2	1-4	1-4
4	- - +	$C_{2h}$	$C_2$	$C_2$	$C_2$	4	2-2	2-2	2-2	2-2	1-4	1-4	1-4
8	- - -	$C_1$	$C_1$	$C_1$	$C_1$	8	4-2	4-2	2-4	2-4	2-4	1-8	1-8

При равных кратностях наложения указывается кратность и после знака умножения - число повторения этой кратности (пример:  $1+1+2 \equiv 1-2+2$ ).

поля сопряженные спектры накладываются друг на друга по схеме:

$$K_{\alpha M} = K_\alpha = \sum K_{\beta i \alpha M}, \quad K_{\beta i \alpha M} = K_{\beta i \alpha} \quad (8)$$



если  $G_k$  - нецентросимметричная, а также, если  $G_a$  и  $G_k$  - центросимметричные группы; и по схеме:

$$K_{aM} = K_a/2 = \sum K_{\beta a M}, \quad K_{\beta a M} = K_{\beta a}/2 \quad (9)$$

при центросимметричной  $G_k$  и нецентросимметричной  $G_a$ . Схемы наложения сопряженных спектров ЭПР (8) и (9) протабулированы в [1] для всех классов кристаллов при всевозможных  $G_a$  и  $G_\beta$  с учетом центросимметричности спектров ЭПР (табл.1).

б. Если парамагнитный ион и ядро со спином  $I'$  занимают в структуре кристалла позиции с группами  $G_a$  и  $G_a'$ , соответственно, то группа симметрии комплекса ион+ядро определяется как пересечение  $G_{aa'} = G_a \cap G_{a'}$ . Число ядер, эквивалентных относительно парамагнитного иона равно  $n = g_a / g_{aa'}$ ,  $g_a$  и  $g_{aa'}$  - порядки групп  $G_a$  и  $G_{aa'}$ . При наложении магнитного поля на кристалл группа позиции  $G_a$  понижается до  $G_\beta = G_a \cap \infty/m$  и система из  $n$  ядер разбивается на неэквивалентные системы с кратностями  $n_{\beta a a'}$ :

$$n = \sum n_{\beta a a'}, \quad 1 \leq i \leq l_{\beta a a'}. \quad (10)$$

Мультиплетность спиновых уровней парамагнитного центра при взаимодействии его со спинами ядер окружения зависит от типа направления кристалла в магнитном поле и в соответствии с (10) меняется суперсверхтонкая структура линий ЭПР. Приводятся формулы для вычисления суммарного спина  $I$ , числа уровней  $\delta_i$  и кратности их вырождения  $f_i$  при перестановочной симметрии  $n_{\beta a a'}$  ядер, задаваемой схемой Юнга [4], значения которых протабулированы в [3].

в. Рассматривается связь разложения группы  $G_k$  по двойным смежным классам с представлениями подгруппы  $G_\beta \in G_k$  группами подстановок и матричным представлением. При умножении (1) слева на элементы  $g_i \in G_\beta$  смежные классы в (1) переставляются:

$$g \rightarrow \pi(g) = \begin{pmatrix} gG_1 & gG_2 \cdots gG_{l_k} \\ g_1 gG_1 & g_1 gG_2 \cdots g_1 gG_{l_k} \end{pmatrix} \quad (11), \quad \pi(g_i) = \begin{pmatrix} 1 & 2 \cdots l_k \\ i_1 & i_2 \cdots i_{l_k} \end{pmatrix} \quad (12)$$

Подстановки (11), образуют группу подстановок  $\pi(G_\beta)$  над множеством классов (1). Представление группы  $G_\beta$  группой подстановок можно рассматривать как матричное представление в пространстве смежных классов (1). Характеры  $\chi(g_i)$  матриц подчиняются соотношению:

$$\sum \chi(g_i) = l_{\beta a} \cdot g_\beta, \quad 1 \leq i \leq g_\beta \quad (13)$$

В (13)  $l_{\beta a}$  - число (2,3) областей транзитивности группы  $\pi(G_\beta)$ . Матричное представление точно содержит  $l_{\beta a}$  единичных представлений, по которым преобразуются члены разложения

$$G_k = \sum G_{\beta a} G_a / g_{\beta a}, \quad 1 \leq i \leq l_{\beta a}, \quad (14)$$

$g_{\beta a}$  - порядок группы  $G_{\beta a}$  (5), равный числу смежного класса  $g_i G_a$  в  $G_\beta g_i G_a$ .



Во второй главе изучается диссимметризация кристаллов методами теории групп и ЭПР.

1. Принципы симметрии применяются также при изучении точечных дефектов и закономерностей их распределения в структуре кристалла [4,5]. Пусть  $N_i^{\gamma}$  - число дефектов вида  $\gamma$  в  $i$ -ой СТЭТ ПСТ с  $G_{\alpha}$ . Неравенство заселенностей  $N_i^{\gamma}$  разных СТЭТ ПСТ суть диссимметризации кристаллов [6]. Селективное распределение ионов изучалось нами [7,8] с учетом отложения вещества на ступени роста. Отложение вещества на ступени роста подчиняется группе симметрии  $G_{от} = C_3, C_1$ . Грань с группой  $G_r \subseteq G_k$  и соответствующая пирамида роста разбивается на  $K_{\beta}$  секторов автономного послонного роста согласно разложению группы  $G_r$  по  $G_{\beta} = G_{от} \subseteq G_r$ :

$$G_r = \sum g_i G_{\beta}, \quad 1 \leq i \leq K_{\beta} = g_r / g_{\beta}, \quad g_r \text{ и } g_{\beta} - \text{порядки } G_r \text{ и } G_{\beta} \quad (15)$$

При переходе из одного в другой сектор пирамиды роста концентрации точечных дефектов в СТЭТ данной ПСТ изменяются (переставляются). Пронумеруем СТЭТ в соответствии с расположением смежных классов в разложении группы  $G_k$  по  $G_{\alpha}$  (1). Позициям, образующимся в секторе I ( $g_i G_{\beta}$  в (15)) эквивалентно относительно  $G_{\beta} = G_{от}$ , соответствуют смежные классы одного двойного смежного класса в (2). СТЭТ, эквивалентные по ориентации относительно  $G_{\beta} = G_{от}$ , имеют равную концентрацию примесных ионов и других точечных дефектов. Переход из сектора I в сектор  $i$  ( $g_i G_{\beta}$  (15)) выполняется элементом  $g_i$  и при этом перестановка концентрации по сравнению с сектором I дается подстановками эквивалентного сопоставления, получающимися умножением (1) слева на любой из  $g_{\beta}$  представителей смежного класса  $g_i G_{\beta}$ :

$$g_i G_k = \sum_j g_i g_j G_{\alpha} \rightarrow \begin{pmatrix} g_1 G_{\alpha} & g_2 G_{\alpha} & \dots & g_{K_{\alpha}} G_{\alpha} \\ g_i g_1 G_{\alpha} & g_i g_2 G_{\alpha} & \dots & g_i g_{K_{\alpha}} G_{\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & K_{\alpha} \\ i_1 & i_2 & \dots & i_{K_{\alpha}} \end{pmatrix} \quad (16)$$

Пример. Пирамида роста грани (001) ( $G_r = C_{4v}$ ) кристалла с  $G_k = D_{4h}$  (рис. 1)

[8,9] разбивается на 4 сектора симметрии  $G_{\beta} = C_3$  со ступенью роста, перпендикулярной к плоскостям симметрии  $m_1, m_3$  кристалла. Секторы I, II, III, IV соответствуют порядку расположения смежных классов в разложении  $G_r = C_{4v}$  по  $G_{\beta} = C_3 = (I + m_3)$ :

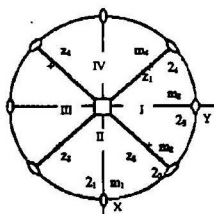


Рис. 1. Секторы роста I, II, III, IV грани (001) кристалла с  $G_k = D_{4h}$  на стереографической проекции.

$$G_r = \sum_{j=1}^4 g_j C_3 = (I + m_3) + (m_2 + 4^1) + (m_1 + 4^2) + (m_4 + 4^3) \quad (17)$$

I            II            III            IV

Пусть  $G_{\alpha} = C_{2h} = (I + 2_2 + m_4 + \tilde{2})$ . СТЭТ ( $K_{\alpha} = 4$ ) пронумеруем (рис.1) индексами 1, 2, 3, 4 осей  $Z_i$  локальных систем координат в соответствии

с порядком расположения смежных классов в разложении  $D_{4h}$  по  $G_a$ :

$$D_{4h} = (1 + 2_2 + m_4 + \bar{2}) + (m_3 + \bar{4}^3 + 4^1 + 2_1) + (m_2 + m + 4^2 + 2_4) + (m_1 + \bar{4} + 4^3 + 2_3) \quad (18)$$

Смежные классы, соответствующие позициям, образующимся эквивалентно относительно  $G_\beta$  в секторе I, содержатся в одном двойном смежном классе в разложении  $D_{4h}$  по модулю  $(G_\beta, G_a) = (C_{2h}, C_{2h})$ :

$$C_2 D_{4h} = \sum_{i=1}^2 n_{\beta a} C_{2i} G_i C_{2h} = 2 \cdot (C_{2h} + m_2 C_{2h}) + 2 \cdot (m_1 C_{2h} + m_1 C_{2h})$$

смежные классы из (18) (19)

$$I_{\beta a} = 2, \quad n_{\beta 1a} = n_{\beta 2a} = 2, \quad K_a = 4 = 2 + 2$$

Согласно с (19) концентрации  $S_i$  ( $i=1,2,3,4$ ) точечных дефектов в СТЭТ 1,2,3,4 попарно равны:  $S_1=S_2 \neq S_3=S_4$ . Секторы II, III, IV получаются из сектора I действием представителей смежных классов из (17) в порядке их расположения. Используя подстановки, в первой строке которых приведены номера концентраций  $S_1, S_2, S_3, S_4$  дефектов в СТЭТ сектора I, во второй строке номера соответствующих СТЭТ, можно представить изменение концентрации по сравнению с сектором I парой подстановок эквивалентного сравнения для секторов II, III, IV:

$$I: \left\{ \begin{matrix} m_3 - \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 1 & 4 & 3 \end{pmatrix} \\ 1 - \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 2 & 3 & 4 \end{pmatrix} \end{matrix} \right\}, II: \left\{ \begin{matrix} m_2 - \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 2 & 1 & 4 \end{pmatrix} \\ 4^1 - \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 3 & 4 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix} \right\}, III: \left\{ \begin{matrix} m_1 - \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \\ 4^2 - \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 4 & 1 & 2 \end{pmatrix} \end{matrix} \right\}, IV: \left\{ \begin{matrix} m_4 - \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 & 4 & 3 & 2 \end{pmatrix} \\ 4^3 - \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 1 & 2 & 3 \end{pmatrix} \end{matrix} \right\} \quad (20)$$

Первая из подстановок для сектора II в (20) указывает, что концентрации дефектов в СТЭТ 3,2,1,4 равны соответственно концентрациям в СТЭТ 1, 2, 3, 4 сектора I. Такой же смысл имеют подстановки для секторов III, IV.

Секторам I, II, III, IV грани (001) пинакоида соответствуют грани  $(0hl)$ ,  $(h0l)$ ,  $(0\bar{h}l)$ ,  $(\bar{h}0l)$  тетрагональной дипирамиды типа  $\{h0l\}$ , преобразующиеся друг в друга группой  $C_{4v}$ . Поэтому подстановки (20) описывают изменение концентрации дефектов с той же группой позиции  $G_a = C_{2h}$  при переходе из одной в другую пирамиду соответствующих граней. Подстановки (20), соответствующие элементам  $1, 4^1, 4^2, 4^3$ , выполняются также для позиций с  $C_2 = (1+2_2)$  (рис. 1) в кристаллах с  $G_k = D_4$  при условии  $G_T = C_4$  и  $G_{отл} = C_1$  т.е.  $S_1 \neq S_2 \neq S_3 \neq S_4$ .

Свойства реального кристалла по их группе  $G_{ca}$  делятся на две совокупности [6, 9]: 1)  $G_{ca} \supseteq G_k$  (принцип Неймана) и 2)  $G_{ca} \subset G_k$ .

2. По закону Браве ретикулярная плотность является основным из факторов формирования грани. Поэтому классификацию типов диссимметризации выполним на основе классификации плоскостей узловых сеток. Совокупность плоскостей узловых сеток (возможных граней) полностью определяется примитивной пространственной подрешеткой. Для групп примитивной подрешетки  $G_{np}$  и всей решетки  $G_{pr}$  имеем:

$$G_{np} \supseteq G_{pr} \supseteq G_k. \quad (21)$$

Совокупность граней, эквивалентных относительно  $G_{np}$ , образует голоэдрическую простую форму. Если  $G_{np} \supset G_k$ , то голоэдрическая форма может разбиться на несколько сопряженных простых форм по  $G_k$ . При  $G_{np} \supset G_{np}$  эти сопряженные формы могут отличаться не только структурой граней, но и их ретикулярной плотностью. Классификация плоскостей узловых сеток сводится к выводу сопряженных простых форм из голоэдрических методом разложения группы на двойные смежные классы. Пусть  $G_H$  - группа симметрии грани голоэдрической формы с числом граней  $K_H = [G_{np} : G_H]$ . Число простых форм  $l$ , сопряженных по  $G_{np}$ , и кратности  $n_{iH}$  их граней определяются соотношениями:

$$G_{np} G_{np} = \sum n_{iH} \cdot G_{np} h_i G_H, \quad K_H = \sum n_{iH}, \quad 1 \leq i \leq l \quad (22)$$

Соотношение (22) есть схема разбиения голоэдрической формы на  $l$  сопряженных простых форм сингонии с числом граней  $n_{iH}$ . Сопряженные формы кристалла вычисляются разложением двойных смежных классов  $G_{np} h_i G_H$  (22) на двойные смежные классы по модулю  $(G_k, G_H)$  группы  $G_{np}$ . Сопряженные формы являются однотипными. В случае пространственной решетки типа R сопряженные простые формы только голоэдрической гексагональной дипирамиды ( $h\bar{0}h\bar{1}$ ) и дигексагональной дипирамиды могут иметь различные ретикулярные плотности.

3. При  $G_k \subset G_{np}$  структура кристалла может иметь несколько эквивалентных ориентаций относительно пространственной решетки. Возможно образование различных эквивалентных структурных модификаций или сростка кристаллов с одинаково ориентированной пространственной решеткой. Возможность таких микросростков допускается при обсуждении природы модулированных структур, учитывается при исследовании явления диссимметризации [8] и доменной структуры [10] кристаллов.

Число  $n_k$  эквивалентных ориентаций структуры (индивидов) относительно примитивной пространственной решетки равно:

$$n_k = [G_{np} : G_k] \quad (23)$$

Эквивалентные по конфигурации структуры обозначаются штриховкой грани кристалла соответствующего индивида (рис.2). Эти структурные штрихи соответствуют ступеням роста, разбиению грани и ее пирамиды роста на элементарные части и определяют тип диссимметризации.

Индивиды сростка могут образоваться неэквивалентно, и сопряженные спектры ЭПР

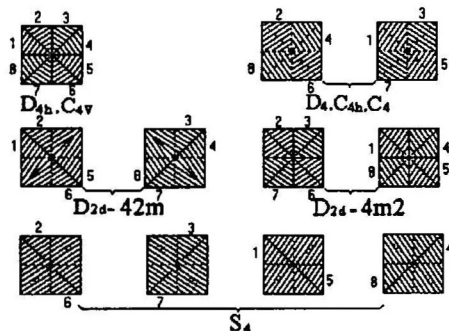


Рис.2. Штриховка граней типа (001), сопряженных с голоэдрическим пинаклом на кристаллах тетрагональной сингонии. Цифры - элементарные части голоэдрического пинакоида, эквивалентно развитые на кристаллах с  $G_k$ .

будут отличаться по интенсивности, как и в диссимметризованных кристаллах. Кратность  $K_{\text{см}}$  сопряженных спектров ЭПР сродства определяется по формуле  $K_{\text{см}} = [G_{\text{гип}} : G_{\text{эл}}]$ , где  $G_{\text{эл}}$  - группа Лауэ симметрии позиции. Для обнаружения таких сродств по спектру ЭПР в кристаллах класса Лауэ  $C_{4h}$ ,  $C_{3i}$ ,  $C_{6h}$ ,  $D_{3d}$ ,  $T_h$  достаточно наложение внешнего магнитного поля, а в кристаллах низшей категории необходимо наложение также электрического поля.

4. а.  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  имеет пространственную группу  $P2_1/c$ . Внешняя форма этих кристаллов представлена гранями призм  $\{11\bar{1}\}$ ,  $\{01\bar{1}\}$ ,  $\{\bar{1}10\}$  и развитыми гранями пинакоида  $\{010\}$ . ЭПР примесных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в монокристаллах  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  изучались на частоте  $\nu \approx 9$  ГГц при 300К. Мультиплетная форма линий соответствует центру инверсии структуры и подтверждает замещение  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$  [11]. Сопряженные спектры ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  ( $K_M=2$ ) в участках из секторов I и II (рис.3) грани (010) отличаются перестановкой интенсивностей [7,8]. Действие макрооси  $L_2$  изменяет отношение интенсивностей от  $I_1/I_2 < 1$  до  $I_1/I_2 > 1$ . Пирамида грани (010) делится (рис.3) на два сектора тангенциальной селективности ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Непрерывный ряд  $\text{Na}_2(\text{Cd}, \text{Cu})(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  позволяет сделать вывод, что селективный захват примесных ионов имеет место и при совершенном изоморфизме.

Влияние заряда примесного иона на селективность захвата изучалось по ЭПР ионов  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ . Интенсивный спектр ЭПР  $\text{Gd}^{3+}$  обнаруживается только в пирамидах роста граней типа (110) и (010). Отношение интенсивностей магнитно-сопряженных спектров  $I_1/I_2 \leq 1/20$ . С увеличением зарядовой разницы примесных ионов селективность захвата увеличивается.

В  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  наблюдаются спектры ЭПР от четырех структурно

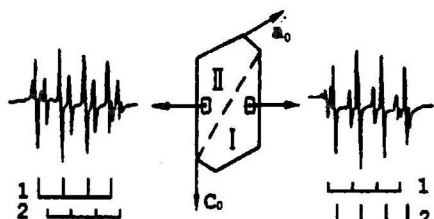


Рис.3 Сопряженные спектры 1 и 2 ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

неэквивалентных комплексов  $\text{VO}^{2+}$ . Отношение  $I_1/I_2$  для спектров  $\text{VO}^{2+}_{\text{II,III,IV}}$  принимает такое же значение, как и для  $\text{Gd}^{3+}$ . Для  $\text{VO}^{2+}_{\text{I}}$  удается наблюдать только один из двух сопряженных спектров. Отношение  $I_1/I_2$  для  $\text{VO}^{2+}_{\text{I}}$  принимает приблизительно такое же значение, как и для  $\text{Cu}^{2+}$ . По изменению  $I_1/I_2$  спектров  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{VO}^{2+}_{\text{I,II,III,IV}}$  кристалл делится так же как по спектрам  $\text{Cu}^{2+}$  на два сектора селективного захвата (рис.3).

б. Структура кристалла  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  описывается пространственной группой  $D_4^4 = P4_12_12$  и  $D_4^8 = P4_32_12$ . На монокристаллах, активированных ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , развиты грани пинакоида, тетрагональной призмы  $\{110\}$ , дипирамид  $\{112\}$  и  $\{102\}$  т.е. внешняя форма представлена простыми фор-

мами группы  $G_{\text{пр}}=D_{4h}$ . Схемы наложения сопряженных спектров ( $K_M=4$ ) указывают [12], что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  занимают позиции с группой Лауэ  $G_{\text{эл}} = C_{2h}[(+)-]$  с осью  $L_2\text{II}[110]$  и кристалл относится к классу Лауэ  $D_{4h}$ .

Изучались интенсивности сопряженных спектров в пирамидах роста граней дипирамид  $\{112\}$  и  $\{102\}$  монокристалла с правильной огранкой [12]. Пластинка в виде усеченной пирамиды плоскостями спайности (001) была разрезана на 8 секторов по плоскостям, параллельным оси [001] (рис.4). Спектры ЭПР образцов из пирамид роста 1 и 6 приведены на рис.5. При эквивалентных ориентациях кристалла относительно внешнего

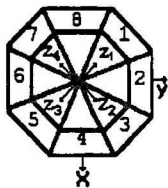


Рис.4. Вид пластинки кристалла  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  по [001].  $Z_4$  - оси сопряженных спектров ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$ .

поля спектры отличаются по интенсивности линий. Интенсивности сопряженных спектров ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  в пирамидах роста граней дипирамиды  $\{102\}$  преобразуются при переходе из одной в другую пирамиду по (20) осью  $L_4$  кристалла. Точечная группа  $G_k$  макроскопически проявляет себя независимо от кристаллической структуры [8, 12].

Грань голоэдрической тетрагональной дипирамиды имеет группу  $G_H = C_4[+-]$ . Если  $G_k$  включает эту подгруппу, то интенсивности сопряженных спектров ЭПР с  $G_{\text{эл}} = C_2[(+)-]$  попарно должны быть равны (19). Результаты показывают отсутствие плоскости симметрии типа  $C_4[+-]$  и исключают группы  $D_{4h}$  и  $C_{4v}$ . Изучение распределения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  по СТЭП в пирамидах нарастания граней дипирамиды  $\{112\}$  показывает отсутствие также плоскости симметрии типа  $C_4[(+)-]$  и исключает  $D_{2d}$  из

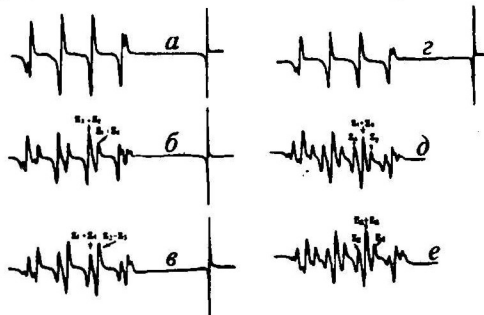


Рис.5. Спектры ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 77K,  $\nu=9$  ГГц. а,б,в - образец из пирамиды 6; г,д,е - из пирамиды 1. а,г -  $\text{H} \parallel [001]$ . б,д -  $\text{H} \parallel [010]$  при  $\pm 3^\circ$  от  $[001]$ ; д,е -  $\text{H} \parallel [110]$  при  $\pm 3^\circ$  от  $[001]$ .

возможных групп. Оставшаяся группа  $D_4$  в классе Лауэ  $D_{4h}$  является точечной группой структуры. В пирамидах нарастания граней (012) и (102) дипирамиды  $\{102\}$ , преобразующихся вращением на  $180^\circ$  вокруг  $[110]$ , перестановка интенсивностей сопряженных спектров соответствует оси  $L_2\text{II}[110]$ . Селективный захват примесных ионов

по СТЭТ имеет макросимметрию  $L_4L_2$ . В каждой части дипирамид ионы  $\text{Cu}^{2+}$  распределены в ПСТ по группе симметрии  $C_4$ .

На коноскопических фигурах спайных сколов по (001) кристалла четко выделяются зоны оптической двуосности и одноосности (рис.6). В сколе,

содержащем только пирамиду грани пинакоида, зоны двусности и одно-ности совпадают с такими же зонами скола с секторами дипирамид (рис. 6а). Разбиение грани (001) кристалла  $ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$  на области двусности (рис. 2; 6) соответствует точечной группе  $G_L = D_4$ . Наблюдается поворот об-ластей двусности относи-тельно элементарных частей голоэдрической грани.

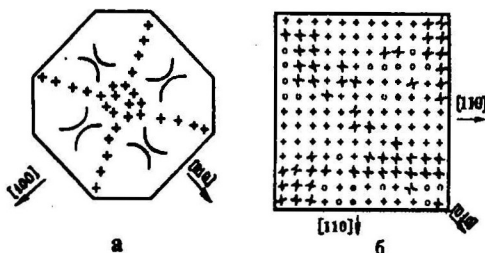


Рис. 6. Области одноности и двусности в спайных сколах по [001] кристалла  $ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$ : а) образец из пирамиды роста дипирамид {102}; б) образец из зоны роста граней {110}, + - области одноности, - - ориентация изогир в двусных областях, 0 - включения раствора.

В кристалле имеется только один из двух (23) индивидов голоэдрического сростка.

**Выводы:** 1) распределение примесных ионов не подчиняется локально группам  $G_L, G_H$  грани и отражает симметрию отложения вещества на ступени роста, 2) распределение их по кристаллу не подчиняется группе голоэдри, 3) группы

$G_k, G_L$  выступают как группа макросимметрии распределения точечных дефектов по СТЭТ.

В третьей главе выполнен топологический анализ тензоров СГ и КП в ряде кристаллов. Показано, что тензоры  $B_2$  и  $B_4$  СГ  $Mn^{2+}, Fe^{3+}$  определяются в основном квадратично тензором  $V_4$  КП и суперпозиционная модель СГ  $Mn^{2+}, Fe^{3+}, Gd^{3+}$  не соответствует экспериментальным фактам.

1. Зависимость параметров  $B_{LM}$  СГ от углов Эйлера  $(\alpha, \beta, \gamma)$  определяется тем, что СГ есть скалярное произведение  $(T_L, X_L)$  неприводимых тензоров  $T_L$  и  $X_L$  ранга  $L$  [14, 15]:

$$H_L = \sum_{L=2}^{2S} H_L, \quad H_L = (T_L, X_L) = \sum_{M=-L}^L T_{LM}(S) \cdot X_{LM}^*, \quad X_{LM}^* = A_{LM}, \quad A_{L-M} = (-1)^M \cdot A_{LM}^* \quad (24)$$

Матричные элементы оператора  $T_{LM}(S)$  вычисляются по формуле:

$$\langle S m | T_{LM}(S) | S m \rangle = \left[ \frac{L! L! (2S + L + 1)!}{2^L (2S + 1) (2L)! (2S - L)!} \right]^{1/2} \cdot C_{S m L M}^{S m'}$$

$C_{S m L M}^{S m'}$  - коэффициенты Клебша-Гордана. При вращении системы координат тензор  $A_L = X_L^*$  преобразуется через D- функции Вигнера:

$$A_{LM} = X_{LM}^* = \sum_{M'=-L}^L D_{LM'}^L(\alpha, \beta, \gamma) \cdot A_{LM'}, \quad D_{LM'}^L(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-iM\alpha} \cdot d_{LM'}^L \cdot e^{-iM'\gamma}. \quad (25)$$

Замена  $A_{L-M}$  на  $(-1)^M \cdot A_{LM}^*$  и обозначения  $A_{LM} = B_{LM} + iB_{L-M}$  при  $M > 0$  и  $A_{L0} = B_{L0}$  позволяют СГ (24) представить в виде:

$$H_L = \sum_{M=-L}^L B_{LM} \cdot \bar{T}_{LM}, \quad \text{где } T_{L0} = T_{L0}(S),$$

$$T_{LM} = T_{LM}(S) + (-1)^M T_{L-M}(S) \quad T_{L-M} = i [T_{LM}(S) - (-1)^M T_{L-M}(S)] \quad (26)$$

Набор  $B_{LM}$  в СГ  $H_L$  (26) образует неприводимый тензор  $B_L$  ранга  $L$ . Используя обозначения

$$\begin{aligned} B_{LM} \cos M\alpha - B_{L-M} \sin M\alpha &\equiv B_{LM}(\alpha) \\ B_{LM} \sin M\alpha + B_{L-M} \cos M\alpha &\equiv B_{L-M}(\alpha) \\ d_{MM'}^L(\beta) + (-1)^M d_{-MM'}^L(\beta) &\equiv C_{MM'}^L \\ d_{MM'}^L(\beta) - (-1)^M d_{-MM'}^L(\beta) &\equiv C_{-MM'}^L \end{aligned} \quad (27)$$

$$B_{LM'}(\alpha, \beta) \equiv C_{0M'}^L(\beta) \cdot B_{L0} + \sum_{M=1}^L B_{LM}(\alpha) \cdot C_{MM'}^L(\beta), \quad M' \geq 0 \quad (28)$$

$$B_{L-M'}(\alpha, \beta) \equiv \sum_{M=1}^L B_{L-M}(\alpha) \cdot C_{-MM'}^L(\beta)$$

из (25) окончательно получаем формулы преобразования:

$$\begin{aligned} B_{LM'}(\alpha, \beta, \gamma) &= B_{LM'}(\alpha, \beta) \cdot \cos M'\gamma - B_{L-M'}(\alpha, \beta) \cdot \sin M'\gamma \\ B_{L-M'}(\alpha, \beta, \gamma) &= B_{LM'}(\alpha, \beta) \cdot \sin M'\gamma + B_{L-M'}(\alpha, \beta) \cdot \cos M'\gamma \end{aligned} \quad (29)$$

Развернутые формулы (29) приведены для  $L=2, 4$  в [14], для  $L=6$  в [15].

Инвариантом при трехмерных вращениях является сумма  $S_L$  [11]:

$$S_L = \sum_{M=-L}^L A_{LM} \cdot A_{LM}^* = (B_{L0}(\alpha, \beta))^2 + 2 \cdot \sum_{M=1}^L [(B_{LM}(\alpha, \beta, \gamma))^2 + (B_{L-M}(\alpha, \beta, \gamma))^2] \quad (30)$$

2. О топологическом соответствии тензоров СГ и КП впервые упомянуто в <sup>(1)</sup> при анализе СГ низкой симметрии, в которой экспериментально определенная УП тензора  $B_4$  СГ  $Fe^{3+}$  в  $YAlO_3$  описана тензором кубической симметрии в системе осей, близких к связям октаэдра  $[AlO_6]$ . УП строится по резонансным значениям поля только для спектров ЭПР, описываемых теорией возмущения второго порядка. Для общего случая авторами работ <sup>(2)</sup> разработаны программы вычисления параметров СГ в системе нормированных операторов Стивенса по спектру и метод псевдосимметрии, заключающийся в нахождении системы координат, в которой сумма квадратов параметров, не содержащихся в СГ заданной симметрии  $G_s$ , принимает минимум и определен параметр искажения тензора относительно группы  $G_s$ . Нами [18,19] методы УП и псевдосимметрии развиты и объединены на основе выделения МИК заданной симметрии  $G_s$  в СГ и определения топологии УП. Из системы операторов  $T_{LM}(S)$  в СГ (26) можно выполнить переход в систему их линейных комбинаций  $T_{Lj}$ , унитарно преобразующихся по неприводимым представлениям группы  $G_s$ :

$$\begin{aligned} H_L = \sum_{\Gamma_i(j)} A_{L\Gamma_i(j)} T_{L\Gamma_i(j)} &= H_L(G_s) + H_{L_s}, \quad H_L(G_s) = \sum_{\Gamma_i} A_{L\Gamma_i} T_{L\Gamma_i}, \\ H_{L_s} &= \sum_{\Gamma_i(j) M=1} A_{L\Gamma_i(j)} \cdot T_{L\Gamma_i(j)} \end{aligned} \quad (31)$$

$\Gamma_i(j)$ -j-компонента i-го представления,  $\Gamma_1$ -единичное представление,  $H_L(G_s)$ -инвариант группы  $G_s$ . Используя (31) можно представить (30) в виде:

$$S_L = \sum_{\Gamma_i(j)} A_{L\Gamma_i(j)} \cdot A_{L\Gamma_i(j)}^* = \sum_{\Gamma_i} A_{L\Gamma_i} \cdot A_{L\Gamma_i}^* + \sum_{\Gamma_i(j) M=1} A_{L\Gamma_i(j)} \cdot A_{L\Gamma_i(j)}^* = S_L(\alpha, \beta, \gamma, G_s) + S_{L_s},$$

$$S_L(\alpha, \beta, \gamma, G_s) = \sum_{\Gamma_i} A_{L\Gamma_i} \cdot A_{L\Gamma_i}^*, \quad S_L = S_L - S_L(\alpha, \beta, \gamma, G_s) \quad (32)$$

Углы  $(\alpha, \beta, \gamma)$ , при которых  $S_L(\alpha, \beta, \gamma, G_s)$  принимает максимальное значение, определяют систему главных осей  $(X_i, Y_i, Z_i, G_s)$  тензорной компоненты симметрии  $G_s$  в тензоре  $A_L$ . Величина

$$d_L(G_s) = [S_L - \max S_L(\alpha, \beta, \gamma, G_s)] / S_L \quad (33)$$

называется параметром искажения тензора  $A_L$  относительно симметрии  $G_s$ . МИК симметрии  $G_s$  тензора  $A_L$  удовлетворяет условиям:

$$\frac{\partial S_L(\alpha, \beta, \gamma, G_s)}{\partial \alpha} = \frac{\partial S_L(\alpha, \beta, \gamma, G_s)}{\partial \beta} = \frac{\partial S_L(\alpha, \beta, \gamma, G_s)}{\partial \gamma} = 0 \quad (34)$$

В случае  $G_{Cr} = C_i$  при  $G_s = O_h$  для  $L=4$  имеем:

$$S_4(\alpha, \beta, \gamma, O_h) = \left[ \sqrt{\frac{7}{12}} B_{40}(\alpha, \beta) + 2 \sqrt{\frac{5}{24}} B_{44}(\alpha, \beta, \gamma) \right]^2 \quad (35)$$

$$\text{Условие экстремальности (34):} \quad \operatorname{tg} 4\gamma = -B_{4-4}(\alpha, \beta) / B_{44}(\alpha, \beta) \quad (36)$$

и максимумы суммы

$$S_4(\alpha, \beta, O_h) = \frac{7}{12} [B_{40}(\alpha, \beta)]^2 + 2 \sqrt{\frac{5}{14}} [B_{44}^2(\alpha, \beta) + B_{4-4}^2(\alpha, \beta)]^{\frac{1}{2}} \quad (37)$$

определяют максимумы  $S_4(\alpha, \beta, \gamma, O_h)$  (35) и углы  $\alpha, \beta, \gamma$ . Имеем:

$$d_4(O_h) = [S_4 - \max S_4(\alpha, \beta, \gamma, O_h)] / S_4 \quad (38)$$

Система главных осей  $(X_i, Y_i, Z_i)$  МИК симметрии  $O_h$  называется системой кубических осей  $(\xi\eta\zeta)$  тензора  $B_4$ . Аналогично определяется система осей  $(\xi\eta\zeta)$  тензора  $B_6$  [15].

УП тензора  $B_L$  СГ есть угловая зависимость элемента  $B_{L0}(\alpha, \beta)$ :  $\kappa(\varphi, \theta) = B_{40}(\varphi, \theta)$  ( $\varphi, \theta$  - сферические координаты). При анализе УП обычно используется стереографическая проекция (рис.7), на которой выделяются линии уровня  $B_{40}(\varphi, \theta) = \text{const}$ . По УП видно (рис.7), что пространство  $R(\varphi, \theta)$  - область изменения переменных  $(\varphi, \theta)$  - разбивается

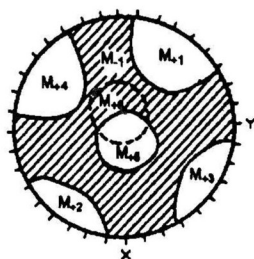


Рис.7. Топологическое пространство указательной поверхности тензора ранга  $L=4$  симметрии  $O_h$ .

кривой  $B_{40}(\varphi, \theta) = 0$  на подпространства  $R_+$  и  $R_-$ , в которых  $B_{40}(\varphi, \theta)$  принимает соответственно положительные и отрицательные значения. Подпространства  $R_+$  и  $R_-$  могут состоять из нескольких компонент:  $M_{+i}$ ,  $1 \leq i \leq n$  и  $M_{-j}$ ,  $1 \leq j \leq k$ . Значения  $(\varphi, \theta)$ , удовлетворяющие уравнению  $B_{40}(\varphi, \theta) = 0$ , припишем к подпространству с меньшим числом компонент для получения замкнутых множеств. Такое разбиение пространства с заданной системой замкнутых множеств, включающей в себя само пространство, превращает  $R(\varphi, \theta)$  в топологическое пространство. Топологическое пространство  $R_4(O_h)$

состоит (рис.7) из 7 множеств: шесть компонент в  $R_+$  и одна компонента в  $R_-$ . Причисляя множество, удовлетворяющее уравнению  $B_{40}(\varphi, \theta) = 0$ , при  $B_{40} > 0$  к  $R_+$ , имеем топологию: в  $R(\varphi, \theta)$  содержится только два замкнутых



множества  $R$  и  $R_+ \cup R_-$ . Пространство  $R_+(D_{\text{ок}})$  УП состоит из 5 множеств:  $M_{+1}, M_{+2}, M_{+3} \subset R_+$  и  $M_{-1}, M_{-2} \subset R_-$ . Топология в этом случае определяется системой трех замкнутых множеств  $M_{-1}, M_{-2}$  и  $R_+ \cup R_-$ . Топологическое пространство характеризуется также ориентацией. Коэффициент  $d_L(G_s)$  оценивает отклонение УП  $B_L(\varphi, \theta)$  от поверхности  $B_L(\varphi, \theta, G_s)$  симметрии  $G_s$ , определенной методом МИК.

3. Аналогично тензорам  $A_L$  и  $B_L$  СГ определяются неприводимые тензоры  $a_L$  и  $V_L$  КП, а также неприводимые тензорные произведения  $a_L^{L_1 L_2} = \{a_{L_1} \otimes a_{L_2}\}_{L_1 L_2}$  и  $V_L^{L_1 L_2}$ , преобразующиеся соответственно по формулам (25) и (27-29). Зависимость тензора  $A_L$  СГ от тензоров  $a_1, a_2, a_3, \dots$  КП представляется линейной комбинацией [16] неприводимых тензорных произведений КП ранга  $L$ . Слагаемое  $\alpha_{LL}\{a_L \otimes a_L\}_L$  соответствует вкладу Блума - Орбаха и в основном определяет тензор  $B_2$  СГ [14]:

$$B_2 \approx \alpha_{LL}\{V_4 \otimes V_4\}_2 \quad (39)$$

Основной вклад КП в тензор  $B_4$  СГ представляется [16] квадратичным неприводимым тензорным произведением тензора  $V_4$ :

$$B_4 \approx \beta_{LL}\{V_4 \otimes V_4\}_4, \beta_{LL} > 0 \quad (40)$$

4.  $Mn^{2+}$  в монокристаллах  $ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$ . Ионы  $Mn^{2+}$  замещают ионы  $Zn^{2+}$  в октаэдре  $[Zn(H_2O)_6]$  и занимают позиции типа 4(a) с группой  $G_a = C_2[+] - [-]$ . Тонкая структура ЭПР описывается СГ симметрии  $C_{2h}$  (табл.2).

Таблица 2. СГ  $Mn^{2+}$  в  $ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$ . 300K,  $\nu = 36,716$  ГГц и  $X||[110]$ ,  $Y||[\bar{1}10]$ ,  $Z||[001]$ .

M	$B_{2M} (10^4 \text{ см}^{-1})$	$B_{4M} (10^4 \text{ см}^{-1})$	Главные оси и значения тензора $B_2$		
0	162,195	-0,595	[110]	$[\bar{1}10]$	[001]
-1	-281,015	-0,490	X	0	90
2	-101,411	-0,261	Y	90	40,09
-3		1,037	Z	90	130,09
4		-0,254	$B_{20} = 451,934$ ; $B_{22} = 16,875 (10^4 \text{ см}^{-1})$		

Тензоры  $V_4, V_2^{44}, V_4^{44}$  (табл.3) вычислены по точечной модели октаэдра  $[Zn(H_2O)_6]$  и нормированы по условиям  $S(a_4) = S(A_4)$ ,  $S(a_2^{44}) = S(A_2)$ ,  $S(a_4^{44}) = S(A_4)$ . Тензоры  $B_2$  и  $V_2^{44}$  удовлетворительно совпадают и  $\alpha_{LL} > 0$  (45). Параметры искажения  $d(B_4^{44}, O_h) = 0,89 \cdot 10^{-2}$  и  $d(V_4^{44}, O_h) = 1,01 \cdot 10^{-2}$ .

Таблица 3. Тензоры модели точечных зарядов КП октаэдра  $[Zn(H_2O)_6]$  в  $ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$

M	$V_{4M}$	$V_{2M}^{44}$	$V_{4M}^{44}$	Главные оси и значения тензора $V_2^{44}$		
0	0,706347	77,94	-0,514127	[110]	$[\bar{1}10]$	[001]
-1	0,512340	-311,99	-0,510711	X	0	90
2	0,254781	-45,05	-0,303967	Y	90	42,69
-3	-0,936278	1,025336	1,025336	Z	90	132,69
4	0,414287	-0,297355	-0,297355	42,69		
				$V_{20}^{44} = 430,43$ ; $V_{22}^{44} = 98,85$		

Матрица направляющих углов осей  $(\xi\eta\zeta) = (XYZ, O_h)$  кубической компоненты тензоров  $B_4$  и  $V_4^{44}$  имеет вид:

$B_4$	[110]	$[\bar{1}10]$	[001]	$V_4^{44}$	[110]	$[\bar{1}10]$	[001]
$\xi$	90,00	47,06	137,06	$\xi$	90,00	48,42	138,42

$\eta$ 135,00	58,83	61,21	$\eta$ 135,00	58,07	62,01
$\zeta$ 45,00	58,83	61,21	$\zeta$ 45,00	58,07	62,01

Совпадение системы  $(\xi\eta\zeta) B_4$  и  $V_4^{44}$  и их параметров искажения свидетельствует о замещении  $Mn^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$  без существенного изменения октаэдра  $[Zn(H_2O)_6]$  в  $ZnSeO_4 \cdot 6H_2O$ . Вместо  $V_4^{44}$  КП при анализе часто используют также  $V_4$  как сделано в ранних работах [13,17-19].

Зависимость тензоров  $B_2$ ,  $B_4$  от расстояния  $R = Me-O$  в основном имеет вид  $\sim (1/R)^{10}$  (как следует из модели точечных зарядов КП и (39,40)). Произведение  $\langle Me-O \rangle^{10} \cdot \sqrt{S_4}$  слабо меняется при изменении среднего расстояния  $\langle Me-O \rangle$  октаэдров  $[MgO_6]$ ,  $[ZnO_6]$  в различных кристаллах.

5.  $Mn^{2+}$  в тригональных карбонатах. СГ  $Mn^{2+}$  в монокристаллах кальцита ( $CaCO_3$ ), магнезита ( $MgCO_3$ ), доломита ( $CaMg(CO_3)_2$ ) ранее многократно обсуждался с целью установления критерия, позволяющего приписать спектры  $Mn_i^{2+}$  и  $Mn_{ii}^{2+}$  в доломите к позициям катионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ . Спектр ЭПР  $Mn_i^{2+}$  имеет большой размах по сравнению со спектром  $Mn_{ii}^{2+}$  при  $H \parallel [0001]$  кристалла. Отмечалось отсутствие устойчивой связи между параметром  $D \approx B_{20}$  СГ и искажением координационного октаэдра  $[MeO_6]$ .

Спектры  $Mn^{2+}$  в этих карбонатах нами [19] изучались для определения отсутствующих в литературе значений параметров  $B_{43}, B_{4-3}$ . Анализ  $B_4$  позволил приписать спектр  $Mn_i^{2+}$  к позиции  $Mg^{2+}$  в доломите. ЭПР описывается СГ симметрии  $C_{3i}$  (табл.4).

Таблица 4. СГ  $Mn^{2+}$  в тригональных карбонатах.  $X \parallel L_2, Y \parallel P, Z \parallel L_3$  сингонии.  $B_{44}$  в  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

Параметры СГ	Кальцит	Магнезит	Доломит ( $Mg^{2+}$ )
$g_{  }$	2,0023	2,0015	2,0007
$g_{\perp}$	2,0019	2,0017	2,0022
$B_{20}$	-61,268	-64,996	-116,287
$B_{40}$	-0,670	-1,075	-0,932
$B_{43}$	-0,577	-0,951	-1,044
$B_{4-3}$	0,482	0,491	0,706
$S_4(10^{-4} \text{ см}^{-2})$	1,5794	3,4465	4,0738
$S_4(O_h)(10^{-4} \text{ см}^{-2})$	1,5782	3,4227	4,0619

Октаэдр  $[CaO_6]$  в кальците более искажен по сравнению с октаэдром  $[MgO_6]$  в магнезите. Параметр  $|B_{20}|$  СГ  $Mn^{2+}$  для кальцита оказывается меньше (табл.4). В доломите октаэдр  $[CaO_6]$  более искажен по сравнению с  $[MgO_6]$  и также характеризуется меньшим  $|B_{20}|$ . Это противоречие снимается при учете вкладов также и более удаленных ионов окружения. Тензоры  $B_2$  и  $B_4$  СГ  $Mn^{2+}$  и их сопоставление с квадратичными тензорными произведениями КП позволяют сделать следующие выводы: 1) коэффициенты  $\alpha_{44}$  (39) и  $\beta_{44}$  (40) имеют положительный знак; 2) квадратичные вклады тензора четвертого ранга КП в тензоры  $B_2$  и  $B_4$  СГ являются преобладающими; 3) зависимость тензоров  $B_2$  и  $B_4$  от расстояния  $R = Me-O$  определяется в основном множителем  $R^{10}$ . Не имеет места линейная зависимость  $B_2$  от  $(\sim R^{-5})$  как допускалось в оригинальной работе<sup>(3)</sup>; 4) Суперпозиционная модель СГ, основанная на линейной зависимости параметров СГ от парамет-

ров КП, непригодна при анализе тензоров  $B_2$  и  $B_4$  СГ  $Mn^{2+}$ ; 5) Тензор  $B_4$  СГ  $Mn^{2+}$  в основном представлен своей кубической компонентой, определяющей топологические свойства этого тензора.

6. ЭПР  $Fe^{3+}$  в монокристаллах кальцита и доломита [20] описывается СГ симметрии  $C_{3i}$   $S = 5/2$  (таблица 5). Октаэдры  $[CaO_6]$  и  $[MgO_6]$  в доломите имеют группу симметрии  $C_{3i}$  и расстояние  $Ca-O = 2,3802 \text{ \AA}$ ,  $Mg-O = 2,0839 \text{ \AA}$ . В кальците  $Ca-O = 2,3598 \text{ \AA}$ . Сумма  $S_4$  СГ иона  $Fe^{3+}$  в доломите больше чем в кальците (табл.5) и указывает на замещение  $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$  в доломите. Азимутальные координаты связи  $Ca-O$  в кальците  $\varphi_k = 10,11^\circ$  и связи  $Mg-O$  в доломите  $\varphi_k = 12,29^\circ$  существенно отличаются от углов  $\alpha = (1/3) \cdot \arctg(-B_{4-3}/B_{43})$  (табл.5). В отличие от  $Mn^{2+}$  для  $Fe^{3+}$   $B_{20}$  имеет положительный знак и свидетельствует о поворотах групп  $CO_3^{2-}$  и о сжатии октаэдра по оси  $L_3$  в области замещения.

Таблица 5. СГ  $Fe^{3+}$  в кальците и доломите ( $B_{LM}$  в  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ).  $X_0||L_2$ ,  $Z_0||L_3$  сингонии.

Параметры	$CaCO_3$		$CaMg(CO_3)_2$
	$\nu=37,31 \text{ ГГц}, 77\text{K}$	$\nu=9,33 \text{ ГГц}, 300\text{K}$	$\nu=9,33 \text{ ГГц}, 300\text{K}$
$g_{  }$	2,0031	2,0031	2,0024
$g_{\perp}$	2,0041	2,0028	2,0022
$B_{20}$	788,14	754,15	586,05
$B_{40}$	-10,90	-10,26	-12,41
$B_{43}$	-6,26	-6,17	-5,02
$B_{4-3}$	7,98	7,47	11,04
$\alpha$	$17,3^\circ$	$16,8^\circ$	$21,85^\circ$
$S_4(10^{-4} \text{ см}^{-2})$	325,01	293,27	448,35

Имеем  $d_4(O_h)_k = 1,17\%$ ;  $d_4(O_h)_d = 0,85\%$ . Большему параметру  $B_{20}$  соответствует больший  $d_4(O_h)$ . Обычное разложение СГ  $H_4(D_{3d}) = H_4(O_h) + H_4(D_{3h})$  завышает параметр искажения относительно  $O_h$ : для кальцита и доломита  $d_4(O_h)_k = 13,49\%$  и  $d_4(O_h)_d = 11,30\%$ .

7.  $Fe^{3+}$  в ИАГ.  $Y_2Al_5O_{12}$  имеет группу  $O_h^{10} - Ia3d$ . Ионы  $Fe_a^{3+}$  и  $Fe_e^{3+}$  занимают октаэдрические ( $16(a)$  с  $G_a = C_{3i}$  и  $K=8$ ) и тетраэдрические позиции ( $24(d)$  с  $G_a = S_4$  и  $K_m = 6$ )  $Al^{3+}$  и соответственно имеют [21] СГ симметрии  $C_{3i}$  и  $C_{4h}$  [табл.6].

Таблица 6. СГ  $Fe^{3+}$  в системе  $Ia3d$  и  $Fe_a^{3+}$  ( $X || [1\bar{1}0]$ ,  $Z || [111]$ ,  $Y \perp X, Z$ ) в ИАГ, 300K,  $B_{LM}$  в  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$B_{20}$	$B_{40}$	$B_{43}$	$B_{4-3}$	$B_{44}$	$B_{4-4}$
$Fe_d^{3+}$	2,0061	2,0063	-808,895	4,534			2,18	-4,975
$Fe_e^{3+}$	2,0023	2,0024	-875,050	-16,173	$\pm 22,159$	3,314		

$S_{4d} = 79,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$ ,  $S_4(O_h)_d = (7/12)[|B_{40}| + 2\sqrt{(B_{44}^2 + B_{4-4}^2)/5/14}]^2 = 70,918 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$ ,  $S_{4e} = 1265,6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$ ,  $S_4(O_h)_e = (12/7)[7|B_{40}|/18 + \sqrt{70(B_{43}^2 + B_{4-3}^2)/81}]^2 = 1260,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$ . Преимущественной в  $B_4$  является кубическая компонента.

Угол  $16,58^\circ = (1/4)\arctg(-B_{4-4}/B_{44})$  отклонения оси четвертого порядка кубической компоненты тензора  $B_{4d}$  от  $[100]$  кристалла совпадает с углом  $16,43^\circ$  поворота структурного  $[AlO_4]$ -тетраэдра относительно  $[001]$ . Система  $\xi\eta\zeta$

тензора  $B_{4a}$  преобразуется в кристаллографическую систему вращением на угол  $27,17^\circ$  вокруг  $[111]$ , практически равный углу  $26,64^\circ$  связи  $Al-O$  октаэдра  $[AlO_6]$  с осью  $[100]$  кристалла. В случае ИАГ таблица 7 показывает корректность применения модели точечных зарядов для сопоставления тензоров СГ и КП. Знак  $V_{20}^{44}$  совпадает со знаком  $B_{20}$  СГ  $Fe^{3+}$ . Имеется хо-

Таблица 7. Тензоры  $B_4$  СГ  $Fe^{3+}$  и  $V_4$ ,  $V_4^{44}$  КП, нормированные по условию  $S_4(V_4) = S_4(V_4^{44}) = S_4(B_4)$ , в позиции (а) ИАГ.

$M$	$B_4$	$V_4$	$V_4^{44}$
0	-16,173	18,939	-16,547
3	22,159	-21,127	22,094
-3	3,314	-2,657	2,778

рошее совпадение величин  $d(B_4, O_h) = 0,387 \cdot 10^{-2}$  и  $d(V_4^{44}, O_h) = 0,254 \cdot 10^{-2}$ .

Для тетраэдрической позиции элементы  $V_{20}$ ,  $V_{20}^{44}$ , как и  $B_{20}$  являются отрицательными. Угол  $\alpha_d = (1/4) \arctg(-V_{44}^{44}/V_{44}^{44}) = 16,89^\circ$  практически совпадает с углом  $\alpha_d = 16,58^\circ$  тензора  $B_4$  СГ.

8.  $Fe^{3+}$  в  $Li_2Ge_2O_7$ . Гептагерманат лития  $Li_2Ge_2O_7$  (LGO) выше и ниже  $T_c = 283,5K$  точки ФП имеет соответственно пространственную группу  $D_{2h}^{14} - Pbcn$  и  $C_{2v}^2 - Pbc2_1$ . Структура представлена гофрированными слоями  $[GeO_4]$  тетраэдров, соединенными в трехмерную вязь при помощи  $[GeO_6]$  октаэдров. В паразлектрической фазе ионы  $Ge(1)$  занимают позиции  $4(c)$  с  $G_a = C_2$  и октаэдрически окружены ионами  $O^{2-}$ , ионы  $Ge(2), Ge(3), Ge(4)$  занимают позиции  $8(d)$  с  $G_a = C_1$  и находятся в тетраэдрическом окружении. Анализируя тензоры  $B_4$  СГ и  $V_4^{44}$  КП методом МИК, установлено [14], что примесные ионы  $Fe^{3+}(1)$ ,  $Fe^{3+}(2)$ ,  $Fe^{3+}(3)$ ,  $Fe^{3+}(4)$  при 300K занимают позиции  $Ge(1), Ge(2), Ge(3), Ge(4)$  соответственно. Замещение  $Fe^{3+} \rightarrow Ge^{4+}$  сопровождается локальной компенсацией заряда  $(OH)^- \rightarrow O^{2-}$ . При 77K вследствие распада ПСТ  $8(d)$  по схеме  $D_{2h}^{14}: 8(d)C_1 \rightarrow C_{2v}^2: 4(a)C_1 + 4(a)C_1$  [20] наблюдаются спектры ЭПР ионов  $Fe^{3+}(1)-1, Fe^{3+}(1)-2, Fe^{3+}(2)-2, Fe^{3+}(2)-5, Fe^{3+}(3)-3, Fe^{3+}(3)-6, Fe^{3+}(4)-4, Fe^{3+}(4)-7$ .

Таблица 8.  $S_4$ ,  $S_4(O_N)$  и параметры искажения тензора  $B_4$  СГ  $Fe^{3+}$  в  $Li_2Ge_2O_7$  при 300K.

Параметры	$Fe(1)$	$Fe(2)$	$Fe(3)$	$Fe(4)$
$S_4, 10^{-4} \text{ см}^{-2}$	1319,04	45,83	43,79	44,24
$S_4(O_N), 10^{-4} \text{ см}^{-2}$	1300,67	42,08	40,08	41,15
$d_4(O_N)$	0,014	0,081	0,084	0,069

В LGO тетраэдры отличаются от октаэдра меньшим значением  $S_4$  (табл.8). Тензоры  $V_4^{44}$  и  $V_4^{44}$  в позиции  $Ge(1)$  вычислялись с учетом вкладов ионов в пределах сферы  $R = 20 \text{ \AA}$  и однозарядного иона компенсатора. Заряды ионов принимались пропорциональными их валентностям. Координаты иона-компенсатора определялись из условия минимальности суммы  $\sum (B_{2M} - V_{2M}^{44})^2$  и относительно  $Ge(1)$ . Ион-компенсатор оказался от  $O^{2-}(8)$

октаэдра  $[Ge(1)O_6]$  на расстоянии  $0,87 \text{ \AA}$ , равном величине связи группы  $OH$ . Ион  $O^{2-}$  вершины пирамиды  $[OGe_2Li]$  находится в области замещения в искаженном тетраэдре  $[OGeLiFeH]$ .

При 77К наблюдаются спектры ЭПР  $Fe^{3+}(I)-1$  и  $Fe^{3+}(I)-2$  с системами главных осей  $B_2$  и системой  $(\xi\eta\zeta)B_4$  (41) и (42). Октаэдр  $[Fe(I)O_5(OH)]$  существенно не деформируется при ФП. До и после ФП для  $Fe^{3+}(I)$  имеем:

	$B_2$	[100]	[001]	[010]	$B_4$	[100]	[001]	[010]	
$Fe^{3+}(I)-1$ :	$X$	14,17	85,54	76,58	$\xi$	54,87	65,05	134,48	(41)
	$Y$	97,53	15,04	77,05	$\eta$	126,44	36,44	90,19	
	$Z$	101,93	104,34	18,82	$\zeta$	55,79	65,29	44,48	
	$B_2$	[100]	[001]	[010]	$B_4$	[100]	[001]	[010]	
$Fe^{3+}(I)-2$ :	$X$	13,28	81,41	79,93	$\xi$	56,56	66,79	137,36	(42)
	$Y$	101,72	23,93	69,44	$\eta$	126,33	36,34	90,70	
	$Z$	96,15	112,16	23,09	$\zeta$	54,01	63,73	47,36	

$d_4(O_h, Fe(I)) = 1,39 \cdot 10^{-2}$ ,  $d_4(O_h, Fe(I)-1) = 1,24 \cdot 10^{-2}$ ,  $d_4(O_h, Fe(I)-2) = 1,13 \cdot 10^{-2}$ . Этот вывод согласуется с известными литературными данными. Тетраэдры поворачиваются при ФП вокруг осей, проходящих через общие с октаэдром вершины. В связи с этим изменение ориентации системы  $\xi\eta\zeta$  тензоров  $B_4$  и  $V_4^{44}$  при ФП задано (табл.9) одним вращением на угол  $\omega$  вокруг оси  $n(\theta, \Phi)$ . Углы  $\omega$  и направления осей  $n(\theta, \Phi)$  для тензоров  $B_4$  и  $V_4^{44}$  близки между собой и согласуются с данными структурных исследований.

Таблица 9. Оси  $n(\theta, \Phi)$  поворота на угол  $\omega$  системы  $(\xi\eta\zeta)$  вследствие ФП. Углы в градусах.

ионы	$B_4$						$V_4^{44}$					
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\theta$	$\Phi$	$\omega$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\theta$	$\Phi$	$\omega$
Fe(2)	29,09	113,61	-4,09				26,99	110,43	-10,17			
Fe(2)-2	32,41	111,76	-6,57	146,0	290,8	5,2	31,85	111,34	-13,33	153,4	348,2	6,9
Fe(2)-5	35,51	22,63	-9,33	162,4	310,6	3,9	45,81	19,92	-22,45	151,4	337,3	6,6
Fe(3)	11,54	49,77	11,09				8,64	55,83	9,38			
Fe(3)-3	13,29	46,86	7,88	96,2	242,9	3,8	10,97	49,60	3,96	97,2	245,0	7,6
Fe(3)-6	8,22	56,10	17,18	92,4	242,3	8,0	6,56	61,89	13,71	91,3	246,1	7,1
Fe(4)	31,70	79,87	51,12				30,97	79,60	44,61			
Fe(4)-4	32,97	78,19	46,18	86,4	231,4	5,1	34,31	77,18	39,30	68,4	237,6	6,2
Fe(4)-7	31,03	85	52,79	85,6	285,3	6,0	26,64	82,56	50,02	60,3	237,8	7,0

9.  $Fe^{3+}$  в  $LiCaAlF_6$  и  $LiSrAlF_6$ . Тензор  $B_4$  СГ  $Fe^{3+}$  в октаэдре  $[FeF_6]$  должен быть значительно меньше, чем в октаэдре  $[FeO_6]$ , за счет малости эффективных зарядов  $F^-$ . В [23,24] сравниваются  $S_4$   $Fe^{3+}$  в октаэдрических окружениях  $F^-$ ,  $O^{2-}$  и топологически сопоставляются тензоры  $B_2$ ,  $B_4$  СГ  $Fe^{3+}$  с тензорными произведениями  $[V_4 \otimes V_4]_2$ ,  $[V_4 \otimes V_4]_4$  КП в фторидах. ЭПР  $Fe^{3+}$  в изоструктурных ( $D_{3d}^- - P\bar{3}1c$ ) кристаллах  $LiCaAlF_6$  и  $LiSrAlF_6$  представлен одним сопряженным спектром с хорошо разрешенной суперсверхтонкой структурой благодаря взаимодействию ионов  $Fe^{3+}$  с ядерными магнитными моментами фторов окружения. СГ имеет симметрию  $D_{3d}$  (табл.10):

$$H = \beta S g H + B_{20} T_{20}(S) + B_{40} T_{40}(S) + B_{43} T_{43}(S) + \sum_{i=1}^6 S A_i I_i, \quad S=5/2, \quad I_i = 1/2 \quad (43)$$

Таблица 10. СГ  $Fe^{3+}$  в LiCAF и LiSAF при 300К.  $B_{2M}$  в  $10^{-4} \text{см}^{-1}$ ,  $S_4$  в  $10^{-4} \text{см}^{-2}$ .

кристалл	g	$B_{20}$	$B_{40}$	$B_{43}$	$S_4$	$S_4(O_h)$	$d_4(O_h)$
LiCAF	2,0021	41,36	-5,87	10,91	272,56	264,7	0,028
LiSAF	2,0022	-322,40	-5,723	4,517	73,55	70,76	0,038

Анализ  $B_2, B_4$  СГ и  $V_2^{44}, V_4^{44}$  КП подтверждает замещение  $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ .

Значительное отличие инвариантной суммы  $S_4$  в изоструктурных кристаллах (табл.10) отражает сильную зависимость  $B_4$  СГ  $Fe^{3+}$  от расстояния. Модель точечных зарядов и квадратичная зависимость тензора  $B_4$  СГ от  $V_4$  для октаэдров  $[FeO_6]$  и  $[FeF_6]$  позволяет получить соотношение:

$$\frac{S_4[FeO_6]}{S_4[FeF_6]} = \left(\frac{q_O}{q_F}\right)^4 \left(\frac{R_F}{R_O}\right)^{20} \quad (44)$$

В (42)  $q_O, q_F$  и  $R_O, R_F$  - эффективные заряды ионов  $O^{2-}, F^-$  и их расстояния от центрального иона. Подставляя в (44) экспериментальные значения  $S_4[FeO_6]=1265 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2$ ,  $R_O=1,9517 \text{ Å}$  для ИАГ и  $S_4[FeF_6]=275,56 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2$ ,  $R_F=1,8001 \text{ Å}$  для LiCAF получим оценку  $(q_O/q_F)^4 \approx 23$ , удовлетворительно согласующуюся с ожидаемым значением  $(q_O/q_F)^4 = 16$  при зарядах  $q_O, q_F$ , пропорциональных валентностям  $O^{2-}, F^-$ . Тензоры  $B_2, B_4$  СГ  $Fe^{3+}$  в фторидах как и в оксидах существенно определяются тензором  $V_4$  КП квадратично.

10. Спектры ЭПР  $Fe^{3+}$  в монокристаллах  $YAlO_3$  описываются [18] СГ симметрии  $C_1$  (табл.11). Направляющие углы (45) осей  $(\xi\eta\zeta)$  тензора  $B_4$  и Таблица 11 СГ  $Fe^{3+}$  в  $YAlO_3$  в системе  $Pbnt$ .  $B_{LM}$ ,  $\Delta$ -начальные расщепления в  $10^4 \text{ см}^{-1}$  (300К).

$B_{LM}$			$g$ -тензор ( $g_H = g_0$ )			
$M$	$L = 2$	$L = 4$				
0	-588,92	40,32	2,0036			
1	217,28	-24,15	0,0004	2,0032		
-1	155,40	5,0	-0,0003	0,0006	2,0044	
2	-459,26	4,23	$D_H$	[100]	[010]	[001]
-2	-416,23	-3,13	$D_{xx} = -695,4$	$X_z = 54,6$	105,0	39,0
3		-9,14	$D_{yy} = -168,3$	$Y_z = 42,5$	103,9	129,2
-3		4,93	$D_{zz} = 863,7$	$Z_z = 110,4$	159,3	93,0
4		-22,36	$B_{20} = 1057,8$ $B_{22} = -262,9$ $\Delta_1 = 5273$ $\Delta_2 = 3131$			
-4		17,76	$S_4 = 4743,01 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2$ $d_4(O_N) = 0,0016$ $\epsilon = 6,4$ $N = 168$			

связей  $Al - O$  октаэдра  $[AlO_6]$  подтверждают замещение  $Fe^{3+} \rightarrow Gd^{3+}$ .

$B_4$	[100]	[010]	[001]	$Al-O, \text{ Å}$	[100]	[010]	[001]
$\xi$	103,1	92,9	166,7	1,9015	103,5	94,0	165,8
$\eta$	142,9	54,4	81,1	1,9208	143,2	54,9	80,3
$\zeta$	56,0	35,8	99,9	1,9105	56,6	35,2	99,8

Топологические пространства тензоров  $B_4$  и  $V_4$  гомеоморфны  $R_4(O_N)$ .

11. В обзорных работах<sup>(4)</sup> СГ ионов  $Gd^{3+}$  обсуждается в рамках суперпозиционной модели СГ. Однако применимость СМ СГ в литературе не обсуждалась. Нами изучен ЭПР  $Gd^{3+}$  в  $YAlO_3$  [18] и LiCAF [15] с целью определения параметров СГ и анализа их методом МИК, а также для выяснения пригодности СМ СГ проведен обзор работ, позволяющих надежно вычислить значение и знак параметра кубичности  $B_4$  СГ.

а.  $Gd^{3+} YAlO_3$ . СГ  $Gd^{3+}$  в  $YAlO_3$  имеет симметрию  $C_{2h}$  [18] (таблица 12). Ионы  $Y^{3+}$  находятся в сильно ( $d_4(B_4, O_N) = 0,2994$ ) искаженных кубооктаэдрах  $[YO_{12}]$ . Изучалась УП  $B_4$  СГ и  $V_4$  КП модели точечных зарядов полиэдра  $[YO_{12}]$  (рис.8). Топологические пространства этих тензоров гомеоморфны пространству  $R_4(D_{oh})$  и имеют одинаковые ориентации.

Таблица 12. СГ  $Gd^{3+}$  в  $YAlO_3$  в системе Pbnm. 300К.  $\Delta$ -начальные расщепления в  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ .

v, ГГц	$B_{LM}, 10^{-4} \text{ см}^{-1}$				g-тензор		
	M	L = 2	L = 4	L = 6	D-тензор		
36,2	0	90,92	-1,80		1,9915		
	2	-179,75	0,95		0,0	1,9930	
	-2	-271,42	2,53	$\{B_{60}\}$	0,0	0,0	1,9918
	4		1,37	$\sim 10^{-2}$	$D_H$	главные оси D	
	-4		-0,87			$\varphi^\circ$	$\theta^\circ$
$S_4 = 23,1313 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$ $\Delta_1 = 3417$ $\Delta_2 = 1770$					$D_\alpha = -362,66$	151,75	90
$\Delta_3 = 1990$ $s = 10,8$ $N = 167$ $K = 18$					$D_\gamma = 74,23$	90	0
$B_{20} = 353,25$ $B_{22} = -218,45$					$D_\pi = 288,43$	61,75	90

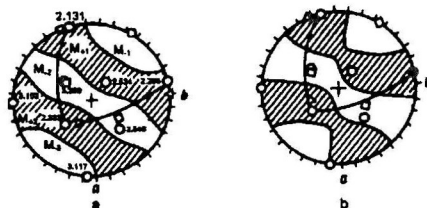


Рис.8. Топологическое пространство УП тензора ранга  $L=4$  СГ  $Gd^{3+}$  (a) и модели точечных зарядов полиэдра  $[YO_{12}]$  (b) в  $YAlO_3$ .

Ионы  $Gd^{3+}$  замещают ионы  $Y^{3+}$  без существенного изменения координационного полиэдра. Этот вывод противоречит известному выводу<sup>(1)</sup> об изменении координационного числа при замене  $Gd^{3+} \rightarrow Y^{3+}$  в  $YAlO_3$ .

б. В монокристаллах  $LiCaAlF_6$  наблюдается ЭПР  $Gd(1)$  с  $K_M=2$  и  $Gd(2)$  с  $K_M=6$ . Спектр  $Gd^{3+}(1)$  описывается [15] СГ симметрии  $C_{3v}$  (табл. 13).

Таблица 13. СГ  $Gd^{3+}$  в  $LiCaAlF_6$ .  $Z || L_3, Y || L_2, X || P$  кристалла. 300К. ( $B_{LM}$  в  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ).

$g_f = 1,9921$	$B_{20} = 233,86$	$B_{40} = 1,1059$	$B_{60} = -0,0373$
$g_L = 1,9920$		$B_{43} = 0,7029$	$B_{63} = -0,0011$
		$B_{4-3} = -0,1193$	$B_{6-3} = 0,0068$
		$S_4 = 2,2396 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$	$B_{66} = 0,0207$
			$B_{6-6} = -0,0114$

Методом МИК, показано, что ионы  $Gd^{3+}$  замещают  $Ca^{2+}$  и тензоры  $B_4$ ,  $B_6$  отражают ориентацию координационного многогранника.

12. В суперпозиционной модели тензоры четвертого ранга любых свойств октаэдра и тетраэдра имеют разные знаки [15]. Положительный знак параметра кубичности  $B_4$  СГ  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в тетраэдрических и октаэдрических окружениях и отрицательный знак для СГ  $Gd^{3+}$  в различных окружениях указывает на непригодность СМ СГ при анализе тензоров СГ.

Методом инвариантов КП<sup>(5)</sup> показано и экспериментально подтверждено, что в структурах типа  $CaF_2$  компенсатор  $F^-$  в соседнем кубе вызывает в случае тригонального центра  $Gd^{3+}$  возрастание, а в случае тетрагонального центра  $Gd^{3+}$  существенное уменьшение инвариантной суммы  $S_4$  СГ по сравнению с замещением  $Gd^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$  без локальной компенсации.

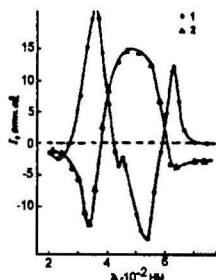
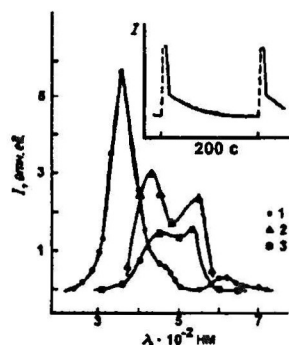
В главе IV приведены результаты изучения фото и термостимулированной перезарядки дефектов в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $YAlO_3$ .

При исследовании люминесцентных свойств в вакуумной ультрафиолетовой области кристаллов оксидов  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  и двойных оксидов



$Y_3Al_5O_{12}$ ,  $YAlO_3$  высказана гипотеза<sup>(6)</sup> об автолокализации экситонов (АЛЭ) и дырок (АЛД) при низкой температуре. Подчеркивалась необходимость исследования природы дырочных центров в этих кристаллах методом ЭПР. В кристаллах с большой запрещенной зоной  $E_g$  (6,5 эВ для ИАГ; 7,5 эВ для АИ) нами допускалась генерация АЛД на ионах регулярной структуры при облучении фотонами с энергией  $h\nu < E_g$  за счет распада электронных возбуждений примесных ионов и собственных дефектов с изменением их валентных состояний. В связи с этим были выполнены исследования фото- и термостимулированной перезарядки примесных ионов и собственных дефектов в кристаллах АИ [18] и ИАГ [21] методами ЭПР, фотоиндуцированного изменения интенсивности ЭПР, термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и термохимических обработок.

1. Перезарядка примесных ионов и собственных дефектов в  $YAlO_3$ . Спектральные зависимости изменения интенсивности (СЗИИ) ЭПР  $Cr^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  в области 200-800 нм при 300К изучались в различных режимах (а,б,в) облучения. а) В качестве отклика использовалась скорость изменения амплитуды сигнала ЭПР в начальные моменты облучения. До облучения на



заданной длине волны кристалл предварительно облучался светом 550 и 610 нм соответственно при измерении СЗИИ  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  (рис.9). СЗИИ с максимумами 610 и 350 нм соответствует полосам оптического поглощения  $Fe^{4+}$  в октаэдре. Рис.9. СЗИИ ЭПР АИ при облучении:  $Fe^{3+}$ (1) и  $Cr^{3+}$ (2) по начальной скорости изменения интенсивности,  $Cr^{3+}$ (3) по амплитуде медленной компоненты рекомбинации. На вставке показана быстрая и медленная компоненты рекомбинации  $Cr^{3+}$  после прекращения облучения.

б) СЗИИ строился по стационарной амплитуде ЭПР, достигаемой при облучении на заданной  $\lambda$  (рис.10). в) СЗИИ строился по амплитуде медленной компоненты релаксации (рис.9,3; вставка) после прекращения облучения. В каждой точке СЗИИ кристалл предварительно облучался полным излучением лампы.

Рис.10. СЗИИ по стационарной интенсивности ЭПР  $Fe^{3+}$ (1) и  $Cr^{3+}$ (2) в АИ.

Антибатное изменение СЗИИ  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  (рис. 10) указывает на фотостимулированное перераспределение зарядов между системами этих ионов. ЭПР  $Gd^{3+}$  не зависит от облучения. При облучении с  $\lambda <$

578 нм образуются также дырочные центры  $O_i^-$ ,  $O_{II}^-$ . Ниже 220К центры  $O_{II}^-$  термически стабильны, и красный свет вызывает разрушение  $O_{II}^-$  и симбатное уменьшение интенсивности ЭПР  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ . АЛД захватываются ионами  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ .



Разрушение  $O_{II}^-$  выше 220K сопровождается процессами рекомбинации  $Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{4+}$  и  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{4+}$ . В рекомбинации  $Cr^{3+}$  (рис.9, вставка) первый этап соответствует процессу  $O_{II}^- \rightarrow O_{II}^{2-}$ , второй этап наблюдается выше 280K и определяется распадом центров  $O_{III}^-$  ( $g = 2,045$  при НЦ[001]). В области 140 - 220K после прекращения облучения наблюдается только возрастание  $I(O_{II}^-)$ , объясняющееся только движением АЛД выше 140K и стабилизацией их на ионах кислорода в области структурного дефекта.

Центр  $O_I^-$  термически стабилен ниже 323K. Облучение при 77K рентгеновским излучением или светом вызывает образование только центров  $O_I^-$ . При последующем нагреве до 140K появляются центры  $O_{II}^-$  и уменьшается интенсивность ЭПР  $O_I^-$ . Если кристалл, прогретый до 140K, охладить до 77K и облучить красным светом, то центры  $O_{II}^-$  исчезают, а концентрация  $O_I^-$  возрастает за счет фотостимулированной подвижности АЛД.

Полосы СЗИИ ЭПР сопоставлены со спектрами ТСЛ.

Энергия активации  $E_{ак} = 0,27$  эВ и область  $T > 140K$  термической подвижности АЛД, установленные по ЭПР  $O_{II}^-$ , совпадают с энергией активации и областью температурного тушения экситонной люминесценции<sup>(7)</sup> и указывают, что распад АЛЭ, обусловлен подвижностью дырочной компоненты АЛЭ. Этот вывод согласуется с гипотезой о неподвижности АЛЭ<sup>(6)</sup> ниже характерной температуры. В АИ с появлением подвижности у АЛД происходит термическая диссоциация АЛЭ.

В кристаллах АИ, отоженных на воздухе при 1300K,  $I(O_I^-)$  уменьшается, а  $I(O_{II}^-)$  увеличивается. После отжига более 4 ч в вакууме при 1500K ЭПР  $O_I^-$  и  $O_{II}^-$  не наблюдается после соответствующего облучения. После повторного отжига на воздухе возникает при облучении только ЭПР  $O_{II}^-$ . В кристаллах имеется избыток кислорода, прореагировавшего в межзерновых областях с ионами иттрия. Образовавшийся дефицит ионов иттрия приводит к возникновению его вакансий в структуре кристалла. С избытком кислорода, несомненно, связано и образование состояний  $Me^{4+}$  хрома,

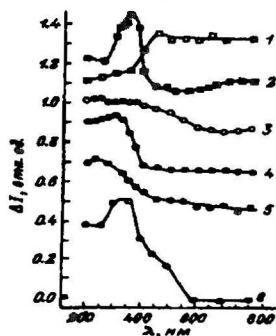


Рис.11. СЗИИ ЭПР ИАГ для 300(1,2) и 133K (3-6) при изохронном облучении от 800 к 200 нм. 1,3-  $Cr^{3+}$ ; 2,4-  $Fe^{3+}$ ; 5-  $Fe^{3+}$ ; 6-  $F^-$ -центр.

железа в позициях  $Al^{3+}$ . В результате реакции соединения ионов избыточного кислорода с ионами  $O^{2-}$  межзерновой поверхности генерируются дырки, преобразующиеся в АЛД в процессе их проникновения в структуру.

2. Перезарядка примесных ионов и собственных дефектов  $Y_3Al_5O_{12}$ . а СЗИИ ЭПР  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $F^-$ -центров исследовалась при 300K (рис.11) в интервале 200-800 нм. На фиксированной  $\lambda$  кристалл облучался до установления стационарной интенсивности спектра ЭПР ( $\approx 30$  мин). В интервале 250 - 450 нм интенсивность ЭПР  $I(Fe^{3+})$  имеет

максимум в области 320-340 нм, соответствующий поглощению  $Fe^{2+}$  в полосе  $32000\text{ см}^{-1}$ . В области 450-320 нм при 300К происходит уменьшение  $I(Cr^{3+})$ . Перераспределяются заряды между системами ионов хрома и железа  $Fe_d^{2+} \rightarrow Fe_d^{3+}$ ,  $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+}$ . При  $\lambda < 320$  нм уменьшение  $I(Fe_d^{3+})$  не сопровождается возрастанием  $I(Cr^{3+})$ . В перезарядке участвуют и другие центры.

Облучение 800-200 нм не изменяет  $I(Fe_a)$  и не вызывает ЭПР электронно-дырочных центров, хотя антибатное изменение  $I(Fe_a^{3+})$  и  $I(Fe_d^{3+})$  можно наблюдать в области 300-400 нм в кристаллах, предварительно отожженных на воздухе при  $T > 800K$ .

Изучалась СЗИИ также при 133К и изохронном облучении ( $\approx 20$  мин) (рис.11). С уменьшением  $\lambda$  наблюдается тенденция роста интенсивности ЭПР  $Cr^{3+}$ ,  $Fe_d^{3+}$ ,  $Fe_a^{3+}$ ,  $F^+$ -центров. Освобожденные электроны локализуются в системе мелких ловушек.

Облучение ИАГ дейтериевой лампой ДДС-30 при 300К уменьшает интенсивность ЭПР  $Cr^{3+}$ ,  $Fe_d^{3+}$ ,  $Fe_a^{3+}$  до нуля и вызывает анизотропный спектр ЭПР ионов  $O^-$ . В кристаллах, предварительно отожженных в парах Al ЭПР  $O^-$  отсутствует. Электроны, освобожденные вблизи катионных вакансий, захватываются ионами  $Cr^{3+}$ ,  $Fe_d^{3+}$ ,  $Fe_a^{3+}$ .

#### б. Восстановление и окисление примесных и собственных ионов в ИАГ.

Восстановление ионов в ИАГ проводилось в потоке  $H_2$  и  $CO$  при атмосферном давлении. Кристаллы отжигались в кварцевой трубке по 30 мин

при заданной температуре  $T$ . Изменение интенсивности  $Fe_a^{3+}$  и  $Fe_d^{3+}$  (рис.12) в  $H_2$  совпадает с особенностями изменения при отжиге в  $CO$ <sup>(8)</sup>. Для  $Cr^{3+}$ (3) и  $F^+$ -центров (6) среда отжига на интенсивности не отражается.

Ранее<sup>(8)</sup> на основании антибатного изменения интенсивностей ЭПР  $Fe_a^{3+}$  и  $Fe_d^{3+}$  (рис.12) предполагалось наличие локальных прыжков ионов  $Fe^{3+}$  из тетраэдра в октаэдр в области 670-770К. С целью выяснения механизма такого изменения кристаллы, отожженные при 800К, подвергались нами облучению 350 нм при 300К. Наблюдаемое восстановление интенсивностей ЭПР  $Fe_d^{3+}$  и  $Fe_a^{3+}$  до первоначального уровня указывает на перераспределение заряда между тетраэдрическими и октаэдрическими системами ионов  $Fe$ .

Термохимическая обработка кристаллов ИАГ проводилась также в парах Al при 1300К. В таких кристаллах наблюдается только ЭПР  $F^+$ -центров. Отсутствие ЭПР  $Fe_a^{3+}$ ,  $Fe_d^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  свидетельствует о переходе этих ионов в двухвалентное состояние. Центр  $F^+$  можно отождествить с ионом  $Y^{2+}$  в области вакансии  $O^{2-}$  на основании изотропного  $g < 2,0023$  и отсутствия

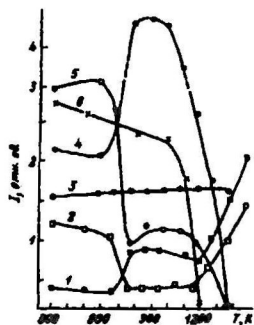


Рис.12.Изменение интенсивности ЭПР ИАГ от  $T$  отжига на воздухе (1,2) и  $H_2$  (3-5). 1,4 -  $Fe_a^{3+}$ ; 2,5 -  $Fe_d^{3+}$ , 3- $Cr^{3+}$ , 6- $F^+$ -центр.

разрешенной СТС. В процессе термообработки в парах  $Al$  в межблочной области кристалла генерируются вакансии анионов, которые диффундируют в структуру, и образуются  $F$  и  $F^+$ -центры за счет захвата электронов, освобожденных в межблочной области при такой термообработке.

Исчезновение  $F^+$ -центров выше 1000K объясняется подвижностью анионных вакансий, залечиваемых в межблочной области.

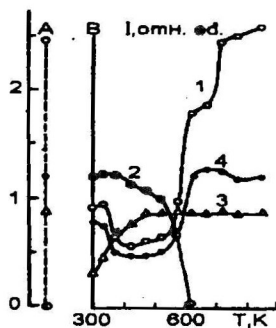


Рис.13. Зависимость интенсивности ЭПР ИАГ, облученного ДДС-30 при 300K, от  $T$  отжига на воздухе. Ординаты  $A$  - интенсивности спектров ЭПР после отжига на воздухе при 800K до облучения. 1- $Fe_a^{3+}$ , 2- $O^-$ , 3- $Cr^{3+}$ , 4- $Fe_d^{3+}$ .

Кривые изохронного отжига (рис.13) кристаллов, предварительно облученных ДДС-30 не до полного исчезновения ЭПР  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  (позиция В), указывают, что в интервале 330-420K электроны, освобожденные с ионов  $Cr^{2+}$ , захватываются ионами  $Fe_a^{3+}$  и  $Fe_d^{3+}$ . В интервале 550-650K наблюдается одновременное возрастание интенсивности ЭПР  $Fe^{3+}$  обоих типов позиций, сопровождающееся уменьшением  $I(O^-)$ . Происходит рекомбинация заряда  $Fe^{2+}$  с дырками, освобожденными из катионных вакансий, представленных центрами  $O^-$ .

в. Кинетика рекомбинации в ИАГ. Область 150K. После прекращения облучения 350 нм интенсивность ЭПР  $Fe_a^{3+}$ ,  $Fe_d^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $F^+$ -центров уменьшается следуя закону Фёрстера<sup>(9)</sup>:

$$I(t) = I_0 \exp(-\sqrt{t/\tau}) \quad (46)$$

В интервале 123-163K зависимость  $\tau$  в (46) от  $T$  имеет вид:

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (47)$$

Параметры  $\tau_0$  и  $E$  имеют оценки соответственно 0,16 с и 0,14 эВ для  $F^+$ -центра, 0,14 с и 0,16 эВ для  $Fe_d^{3+}$ , 0,27 с и 0,13 эВ для  $Cr^{3+}$ . Оценки  $E$  для  $F^+$ ,  $Fe_d^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  характеризуют энергию активации электронных ловушек. Ионы  $Fe_d^{3+}$ ,  $Fe_a^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и  $F^+$ -центры выступают акцепторами электронов. Этот вывод относительно  $F^+$ -центра противоречит допущению<sup>(10)</sup> о термическом освобождении электронов из анионных вакансий в ИАГ, а также предположению<sup>(11)</sup> о рекомбинации  $F^+$ -центров с дырками.

Область 360 K. Исследовался кристалл, отожженный в  $H_2$  при 1370K. После прекращения облучения 350 нм при  $T > 330K$  интенсивность ЭПР  $Fe^{3+}$  обоих типов позиций уменьшается, ЭПР  $Cr^{3+}$  возрастает. Рекомбинация (рис.14) ионов  $Cr^{3+}$  и  $Fe_d^{3+}$ , исключая начальный этап, описывается законом Фёрстера.

Зависимость  $\tau$  от  $T$  удовлетворяется соотношением Аррениуса с  $\tau_0 = 5,7 \cdot 10^{-8}$  мин и  $E = 0,59$  эВ для  $Fe_d^{3+}$ ,  $\tau_0 = 1,1 \cdot 10^{-8}$  мин и  $E = 0,64$  эВ для  $Cr^{3+}$ .

Оценки  $E$  подтверждают перераспределение заряда между системами хрома и железа. Значение

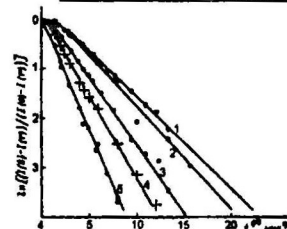


Рис.14. Рекомбинация  $Fe^{3+}$  в области 360K. 1-343, 2-348, 3-353, 4-363, 5-373K.  $I(0)$  и  $I(t)$  - начальная и остаточная ( $t \rightarrow \infty$ ) интенсивности ЭПР.

Е близко оценке 0,8 эВ глубины ловушек, определенной методом начального разгорания термолуминесценции<sup>(12)</sup>. Можно допустить, что основной энергетический уровень иона  $Cr^{2+}$  в ИАГ на  $\approx 0,6$  эВ ниже дна зоны проводимости.

Область 600 К. С целью создания центров  $O$  кристалл предварительно облучался ДДС-30. Кривые рекомбинации  $Fe_a^{3+}$  и  $Fe_d^{3+}$  совпадают и описываются экспоненциальной зависимостью от  $t$ . Зависимость времени рекомбинации  $\tau$  от  $T$  в интервале 583–623 К имеет вид  $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$  с  $\tau_0 = 2,25 \cdot 10^{-8}$  мин,  $E = 1,85$  эВ. Рекомбинация центров  $O$  также описывается экспоненциальной зависимостью от  $t$  и соотношение Аррениуса для  $\tau$  имеет параметры  $\tau_0 = 4,5 \cdot 10^{-13}$  мин,  $E = 1,68$  эВ. Близкие оценки энергии активации для  $Fe^{3+}$  и  $O$  подтверждают, что рекомбинационный процесс стимулирован освобождением дырок от центров  $O$ .

Область 700 К. Кристалл предварительно облучался лампой ДКзСЛ-1000 через УФС-5. Кривые рекомбинации ионов  $Fe_a^{3+}$  и  $Fe_d^{3+}$  совпадают и описываются экспонентой. По зависимости времени  $\tau$  от  $T$  оценены константы соотношения Аррениуса:  $\tau_0 = 1,2 \cdot 10^{-20}$  мин,  $E = 3,1$  эВ.

Область 1000 К. Возрастание и убывание интенсивности ЭПР  $Fe_a^{3+}$ ,  $Fe_d^{3+}$  соответственно при отжиге в воздухе и  $H_2$  происходит линейно относительно  $t^{1/2}$  и подтверждает вывод<sup>(8)</sup> о диффузионном процессе окисления, полученный по изменению интенсивности оптического поглощения 255 нм. Уменьшение интенсивности ЭПР  $F^+$ -центров определяется также диффузионным процессом.

Отжиг в СО при 1300 К увеличивает интенсивность ТСЛ. Аналогичное возрастание установлено в кристаллах ИАГ:  $Nd^{3+}$  при увеличении концентрации железа. Рентгеновское излучение при 77 К стимулирует перенос электронов из системы  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  в систему ловушек.

Вероятность захвата электронов из зоны проводимости  $O$ -центрами, локализованными вблизи катионных вакансий, мала (рис.13). Однако рекомбинацию центров  $O$  удается наблюдать при  $\approx 200$  К в кристаллах, отожженных в парах  $Al$ , после облучения ДДС-30 при 77 К т.е. в случае отсутствия других акцепторов электронов.

### Заключение.

1. Концентрация и распределение примесных ионов и собственных дефектов в кристаллах определяется механизмом отложения вещества на грани растущих кристаллов, условиями их образования, последующим термохимическим воздействием среды и воздействием облучений. Механизм послойно-тангенциального роста вызывает неэквивалентное образование точечных дефектов, оказывающихся эквивалентными в структуре кристалла. Локально отложение вещества на ступени роста в пределах элементарной части грани является низкосимметричным процессом ( $G_{отл} \subseteq C_6$ ). Вследствие этого пирамида нарастания грани, и весь кристалл разбивается на элементарные части (секторы селективного захвата примесей), преобразую-

щиеся друг в друга точечной группой структуры. Это положение является основой успешного применения теории групп и представлений подгрупп в множестве смежных классов для классификации граней и типов взаимного расположения ступенек роста и как следствие типов диссимметризации кристаллов. Соответствие сопряженных спектров ЭПР системам трансляционно-эквивалентных точек правильной системы позволяет изучать пространственное распределение парамагнитных точечных центров в пределах каждой системы трансляционно-эквивалентных точек кристалла. Точечные дефекты распределены не только неравномерно по СТЭТ одной правильной системы, но и пространственно неоднородно в одной и той же системе трансляционно-эквивалентных точек. Такая формулировка второго защищаемого положения, подчеркивающая тип неоднородности кристалла, указывает на необходимость учета его макроструктуры и задания местоположения исследуемой части относительно целого.

2. Вычислены число и кратность сопряженных правильных систем точек, на которые разбивается исходная правильная система точек кристалла в результате понижения группы  $G_k$ , и описан способ определения группы их позиций. Метод разложения точечной группы  $G_k$  по двойным смежным классам  $G_\beta G_\alpha$ , использованный при этих вычислениях, позволяет исследовать широкий круг проблем физики кристаллов, охватывающий явления понижения симметрии кристаллических структур. Подгруппа  $G_\alpha$  группы  $G_k$  выступает как группа позиции до понижения, а подгруппа  $G_\beta$  как точечная группа после понижения симметрии кристаллической структуры. Схемы разбиения правильных систем точек кристалла в однородном магнитном поле совпадают со схемами наложения сопряженных спектров ЭПР и являются правилами отбора типов позиций парамагнитных центров и вида симметрии спинового гамильтониана [26]. Если  $G_\alpha = G_H$  и  $G_\beta = G_K$ ,  $G_H$ -группа грани по примитивной пространственной решетке, то разложения точечных групп на смежные и двойные смежные классы соответствуют классификации граней кристалла и их штриховой структуры, т.е. классификации типов диссимметризации кристаллов за счет ростовых процессов. Если  $G_\beta = G_k'$ ,  $G_k'$ -точечная группа структуры после фазового перехода с понижением симметрии, то разложение  $G_k$  по модулю  $(G_k, G_\alpha)$  соответствует распаду правильной системы точек в результате фазового перехода.

3. Представление подгруппы  $G_\beta$  группы  $G_k$  группой подстановок (подгруппой группы перестановок) над множеством смежных классов группы  $G_k$  по подгруппе  $G_\alpha$  описывает изменение концентрации точечных дефектов в системах трансляционно-эквивалентных точек правильной системы с группой позиции  $G_\alpha$  при переходе из одного в другие эквивалентные элементарные секторы, из которых сложен кристалл. Секторы селективного захвата в кристаллах надежно обнаруживаются по изменению интенсивностей сопряженных спектров ЭПР, а также по коноскопическим фигурам.

4. Тензоры  $V_2$  и  $V_4$  СГ ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  в основном квадратично определяются тензором  $V_4$  КП четвертого ранга. Квадратичные вклады тензора  $V_4$  КП представляются неприводимыми тензорными произведениями  $[V_4 \otimes V_4]_2$  и  $[V_4 \otimes V_4]_4$  и отражают основные топологические свойства тензоров  $V_2$  и  $V_4$  СГ. Топология тензоров  $V_4$ ,  $[V_4 \otimes V_4]_4$  сохраняются при деформациях КП в области замещения. Для топологического анализа достаточна оценка элементов тензора с точностью общего множителя. При умножении тензора на число топология тензора сохраняется.

5. Изучены спектры ЭПР и определены параметры СГ  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  в кристаллах большого класса оксидов и фторидов.

Впервые введена топологическая структура указательной поверхности тензора четвертого ранга  $V_4$  СГ по линии уровня  $V_{40}(\varphi, \theta) = 0$ . Использование и исследование топологии указательных поверхностей тензора  $V_4$  СГ и тензоров  $V_4$ ,  $[V_4 \otimes V_4]_4$  КП является необходимым в случае сильных искажений КП в позиции парамагнитного иона S-состояния. Топологическое сопоставление тензоров СГ и КП позволяет надежно установить место локализации примесных ионов S-состояния в кристаллических структурах. В случае слабых искажений октаэдрических и тетраэдрических комплексов обычно используется известный метод псевдосимметрии Мишолье и Гет. Применение теории представления групп в разложении гамильтониана и тензора с целью выделения их максимальных инвариантных компонент позволило изложить метод псевдосимметрии в общепринятой системе понятий теории групп и топологии. Система главных осей максимальной тензорной компоненты заданной симметрии в тензоре введена как обобщение понятия системы псевдоосей симметрии и в случае равного нулю параметра искажения совпадает с системой главных осей тензора, общепринятой в тензорном анализе.

6. Фото- и термостимулированная перезарядка примесных ионов и собственных дефектов в кристаллах АИ и ИАГ подтверждает, что кристаллическая структура является проводящей средой для носителей тока. В зависимости от условия воздействия происходит перераспределение носителей заряда между системами примесных ионов, а также собственных дефектов, и меняется валентное состояние примесных и собственных ионов в области катионных и анионных вакансий. В межблочном пространстве отлагаются избыточные основные ионы и ионы-компенсаторы. Межблочное пространство выступает как область, в которой диффундируют ионы, участвующие в окислительно-восстановительном процессе в кристаллах, и как область генерации дырочных и электронных носителей заряда.

7. В кристаллах АИ ( $E_g \approx 7,5$  эВ) при облучении фотонами с энергией  $h\nu < E_g$  генерируются автолокализованные дырки за счет распада электронных возбуждений примесных ионов  $Fe^{4+}$ ,  $Cr^{4+}$  и собственных дефектов с изменением их валентных состояний. Совпадение начала термической подвижности АЛД, тушения экситонной люминесценции и их энергий



активации указывает, что распад экситонов в АИ определяется подвижностью дырочной компоненты экситонов и подтверждает гипотезу об образовании неподвижных автолокализованных экситонов и дырок в этих кристаллах при низкой температуре. Рекомбинация зарядов вызвана термической подвижностью дырок.

В кристаллах ИАГ ( $E_g = 6,5$  эВ) при облучении фотонами с  $h\nu < E_g$  образуются электронные носители тока за счет распада электронных возбуждений примесных ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$  и анионных вакансий ( $Y^+$ ). В области 150К в рекомбинации зарядов ионы  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Y^{2+}$  выступают акцепторами освобожденных из ловушек электронов. В области 360К электроны, освобожденные из системы  $Cr^{2+}$ , захватываются ионами  $Fe^{3+}$ . В этих температурных областях рекомбинация зарядов подчиняется закону Ферстера и по аналогии с тушением люминесценции можно принять, что вероятность захвата существенно преобладает вероятности освобождения. Выше 600К происходит перераспределение заряда между октаэдрическими и тетраэдрическими системами ионов железа по экспоненциальному закону; реализуется марковская модель прыжковой зарядовой рекомбинации. Термическая подвижность АД в ИАГ активизируется только выше 600К.

#### Публикации, отражающие основное содержание диссертации.

1. Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Гайнуллина Н.М., Винокуров В.М. Симметрия распределения дефектов в правильных системах точек и свойства направлений спектров ЭПР в кристаллах. // Сб. Физические свойства минералов и горных пород. Казань. Изд-во Казанс. ун-та. 1976. с.3-48.
2. Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Гайнуллина Н.М., Винокуров В.М. Подмножество смежных классов групп цветной симметрии Виттке-Гарридо. // Физические свойства минералов и горных пород. Казань. Изд-во Казанс. ун-та. 1976. с.49-60.
3. Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Крутиков В.Ф., Степанов В.Г., Винокуров В.М. Системы транзитивности групп подстановок точечных кристаллографических групп и их применение при исследовании кристаллов методом ЭПР. // Казань. 1976. Деп. ВИНТИ. №32 64-76. 38с.
4. Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Винокуров В.М. Классификация точечных парамагнитных дефектных центров в кристаллах на основе анализа пространственных групп. // Состав, структура и свойства минералов. Кристаллофизические исследования. Казань. Изд-во Казанс. ун-та. 1973. с.119-142.
5. Винокуров В.М., Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Гайнуллина Н.М. Изоморфизм и симметрия распределения точечных дефектов в кристаллах. // Сб. Кристаллохимические аспекты изоморфизма. (Доклады III симпозиума по изоморфизму. Киев. 1976). Изд-во Наукова думка. Киев. 1976. с.77-92.
6. Ануфриев А.М., Булка Г.Р., Винокуров В.М., Кринари Г.А., Низамутдинов Н.М., Урасин М.А., Хасанова Н.М. Диссимметризация и микроодно-

- родности кристаллов минералов. // Материалы XI-съезда ММА. Новосибирск. 1978. Наука. 1980. с.10-18.
7. Винокуров В.М., Булка Г.Р., Веденин С.В., Захарченко Т.А., Хасанова Н.М., Низамутдинов Н.М. Исследование диссимметризации в процессе роста и анизотропии переходного слоя кристаллов методами радиоспектроскопии. Секторы селективности в кристаллах  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  по спектрам ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ . Деп. ВИНТИ. №615-77. 21с.
  8. Винокуров В.М., Булка Г.Р., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М. Автономная тангенциальная селективность при росте кристаллов. // ДАН СССР. 1977. Т.237. №6. с.1388-1391.
  9. Bulka G. R., Vinokurov V. M., Nizamutdinov N. M., Hasanova N. M. Dissymmetrization of crystals. Theory and Experiment. // Phys. Chem. Minerals. 1980. №6. p.283-293.
  10. Абдулсабиров Р.Ю., Кораблева С.Л., Низамутдинов Н.М. Изучение парамагнитных центров  $\text{Yb}^{3+}$  в низкосимметричной фазе кристаллов  $\text{KCaF}_3$  и  $\text{KCaF}_3$ . // ФТТ. 1982. Т.24. №4. с.1225-1228.
  11. Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Винокуров В.М. Структурная информация на основе анализа суперсверхтонких взаимодействий в кристаллах. // Сб. Состав, структура и свойства минералов. Кристаллофизические исследования. Казань. Изд-во Казанс. ун-та. 1973. с.3-21.
  12. Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Хасанова Н.М., Щепкин В.Д., Винокуров В.М. Схемы снятия ориентационного вырождения позиций в кристаллических структурах, диссимметризация кристаллов и ее проявление на спектрах ЭПР ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . // Кристаллография. 1977. Т.22. №4. с.775-783.
  13. Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М., Булка Г.Р., Винокуров В.М., Рез И.С., Гармаш В.М., Павлова Н.И. Псевдосимметрия тензора спин-гамильтониана и координационных полиэдров ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{KTiOPO}_4$  по данным ЭПР. // Кристаллография. 1987. Т.32. №3. с.695-703.
  14. Galeev A.A., Khasanova N.M., Bykov A.V., Bulka G.R., Vinokurov V.M., Nizamutdinov N.M. Quadratic Crystal Field Tensors and Spin Hamiltonian Tensors of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Li}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  Above and Below the Phase Transition Temperature. // Appl. Magn. Reson. 1996. V.11. p.61-86.
  15. Antonova I.I., Nizamutdinov I.N., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Khasanova N.M., Galeev A.A., Stepanov V.G., Nizamutdinov N.M. EPR of  $\text{Gd}^{3+}$  in Single Crystal Colquiriite and Analysis of the Spin Hamiltonian Tensors  $B_4$  and  $B_6$ . // Appl. Magn. Reson. 1997. V.13. p.579-606.
  16. Vinokurov V.M., Al-Soufi A.R., Galeev A.A., Khasanova N.M., Bulka G.R., Nizamutdinov N.M. Topology Spin Hamiltonian and Crystal Field Tensors for  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{ZnSeO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Crystal. // Appl. Magn. Reson. 1994. V.7. p.323-337.
  17. Gaite J.M., Bulka G.R., Hasanova N.M., Nizamutdinov N.M., Vinokurov V.M. Study of the environment of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Na}_2\text{Cd}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  by EPR. // J.Chem. Phys. 1985. V.82. p.4358-4363.



18. Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М., Галеев А.А., Булка Г.Р., Винокуров В.М., Аккерман В.А., Ермаков Г.А. Топология указательной поверхности и максимальные инвариантные компоненты тензоров спинового гамильтониана ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в кристаллах  $\text{YAlO}_3$ . // Кристаллография. 1989. Т.34. №4. с.893-901.
19. Хасанова Н.М., Мухутдинова Н.Г., Низамутдинов Н.М., Гет Ж.М., Галеев А.А., Булка Г.Р., Винокуров В.М. Указательная поверхность и максимальные инвариантные компоненты тензора  $\{\text{B}_{4M}\}$  спинового гамильтониана ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в кристаллах кальцита, магнезита и доломита. // Кристаллография. 1991. Т.36. №3. с.668-676.
20. Хасанова Н.М., Низамутдинов Н.М., Винокуров В.М., Булка Г.Р. Метод максимальных инвариантных компонент и ЭПР ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кристаллах кальцита и доломита. // Кристаллография. 1988. Т.33. с.891-901.
21. Аккерман В.А., Булка Г.Р., Вайнштейн Д.И., Винокуров В.М., Галеев А.А., Ермаков Г.А., Любченко В.М., Маркелов А.А., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М. Фото- и термостимулированная перезарядка примесных ионов и собственных дефектов в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . // ФТТ. 1992. Т.34. №3. с.743-750.
22. Галеев А.А., Хасанова Н.М., Быков А.Б., Винокуров В.М., Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р. ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в монокристаллах  $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ . // Сб. Спектроскопия, кристаллохимия и реальная структура минералов и их аналогов. Изд-во Казанс. ун-та. 1990. с.77-92.
23. Nizamutdinov N.M., Khasanova N.M., Antonova I.I., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L., Galeev A.A., Stepanov V.G. The Analysis of Spin Hamiltonian and Crystal Field Tensors for  $\text{Fe}^{3+}$  in Crystals of  $\text{LiCaAlF}_6$  and  $\text{LiSrAlF}_6$ . // Appl. Magn. Reson. 1998. V.15. p.145-154.
24. Абдулсабиров Р.Ю., Антонова И.И., Кorableва С.Л., Низамутдинов Н.М., Степанов В.Г., Хасанова Н.М. ЭПР трехвалентных ионов железа в кристаллах  $\text{LiCaAlF}_6$ . // ФТТ. 1997. Т.39. с.488-480.
25. Аккерман В.А., Булка Г.Р., Вайнштейн Д.И., Винокуров В.М., Винокурова В.В., Галеев А.А., Гармаш В.М., Ермаков Г.А., Маркелов А.А., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М. Термо- и фотостимулированная перезарядка примесных ионов и собственных дефектов в  $\text{YAlO}_3$ . // ФТТ. 1989. Т.31. №10. с.214-221.
26. Низамутдинов Н.М., Булка Г.Р., Гайнуллина Н.М., Винокуров В.М. Способ определения группы симметрии позиции парамагнитных центров в монокристалле. АС 418827. Бюл. изобрет., Т.31.с.127(от 25 августа 1975).

#### Цитированная литература.

- (1) White R.L., Herrman G.F., Carson J.W., Mandel M. Paramagnetic Resonance of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  In Yttrium Orthoaluminate. // Phys. Rev. 1964. V.136. p.231-239.
  - (2) Bacquet G., Dugas J., Escribe C., Gaite J.M., Michoulier J. Comparative electron paramagnetic resonance study of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$  ions in monoclinic zirconia. // J. Phys.C: Solid State Phys. 1974. V.7. p. 1551-1563.
- Michoulier J., Gaite J.M. Site Assignment of  $\text{Fe}^{3+}$  in Low Symmetry Crystals

- Application to  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . // J. Chem. Phys. 1972. V.56. p.5205-5213.
- (3) Sharma R.R., Das T.P., Orbach R. Zero-Field Splitting of S-State Ions. I. Point-Multipole Model. // Phys. Rev. 1966. V.149. p.257-269.
- (4) Edgar A., Newman D.J. Local distortion effects on the spin-Hamiltonian parameters of  $\text{Gd}^{3+}$  substituted into the fluorites. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1975. V.8. p.4023-4036.
- (5) Пржеvusкий А.К. Инвариантные комбинации параметров внутреннего поля для низкосимметричных активаторных центров в кристаллах и стеклах. // Оптика и спектроскопия. 1982. Том 53, вып.4, с.697-701; вып.5, с.837-840.
- (6) Кузнецов А.И., Абрамов В.Н., Роозе Н.С., Савихина Т.Н. Автолокализованные экситоны в  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т.28. №10. с.652-655.
- (7) Кузнецов А.И., Абрамов В.Н., Намозов Б.Р., Уйбо Т.В. Вакуумная ультрафиолетовая фотолуминесценция  $\text{YAlO}_3$ . // Труды ИФ АН ЭССР. 1982. Т.53. №83. с.83-95.
- (8) Chen C.Y., Pogatshnic G.J., Chen Y., Kokta M.R. Optical and electron paramagnetic resonance studies of Fe impurities in yttrium aluminum garnet crystals. // Phys. Rev. B. 1988. V.38. №13. p.8555-8561.
- (9) Бурштейн А.И. Концентрационное тушение некогерентных возбуждений в растворах. // УФН. 1984. т.143. №4. с.553-601.
- (10) Mori K. Transient Colour Centres Caused By UV Light Irradiation In Yttrium Aluminium Garnet Crystals. // Phys. stat. sol.(a). 1977. V.42. №2. p.357-384.
- (11) Hayes W., Yamaga M., Robbins D.J., Cockayne B. Optical detection of EPR of recombination centers in YAG. // J. Phys. C: Solid St. Phys. 1980. V.13. p.1085-1089.
- (12) Багдасаров Х.С., Пастернак Л.Б., Севастьянов Б.К. Радиационные центры окраски в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ . // Квант. электр. 1977. Т.4. №8. с.1702-1707.

*Низовский*

Отпечатано в ООО «ДАС»  
Тираж 100 экз. Бумага офсетная  
Заказ 02/114.  
420008, Казань, ул. Университетская, 17  
Тел. 64-69-26